



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CAMPUS CURITIBA

GERÊNCIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA E  
INFORMÁTICA INDUSTRIAL — CPGEI

**CLOVIS BOMBARDELLI**

**MONITORAÇÃO ELETRÔNICA DA INCRUSTAÇÃO DE COQUE NO  
PROCESSAMENTO DO PETRÓLEO**

TESE DE DOUTORADO

CURITIBA  
2009

**CLOVIS BOMBARDELLI**

**MONITORAÇÃO ELETRÔNICA DA INCRUSTAÇÃO DE  
COQUE NO PROCESSAMENTO DO PETRÓLEO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de “Doutor em Ciências” – Área de Concentração: Informática Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Hypolito José Kalinowski

CURITIBA  
2009

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da UTFPR – Campus Curitiba

B695m Bombardelli, Clovis  
Monitoração eletrônica da incrustação de coque no processamento  
do petróleo / Clovis Bombardelli. – 2009.  
119 f. : il. ; 30 cm

Orientador: Hypolito José Kalinowski  
Tese (Doutorado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática  
Industrial. Área de Concentração: Informática Industrial, Curitiba, 2009  
Bibliografia: f. 100-103

1. Petróleo. 2. Incrustações. 3. Coque. 4. Resistividade elétrica.  
5. Craqueamento. I. Kalinowski, Hypolito José, orient. II. Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Elétrica e Informática Industrial. Área de Concentração:  
Informática Industrial. III. Título.

CDD 621.3



Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial

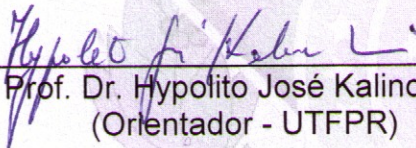
Título da Tese Nº 43:

## “Monitoração Eletrônica da Incrustação de Coque no Processamento de Petróleo.”

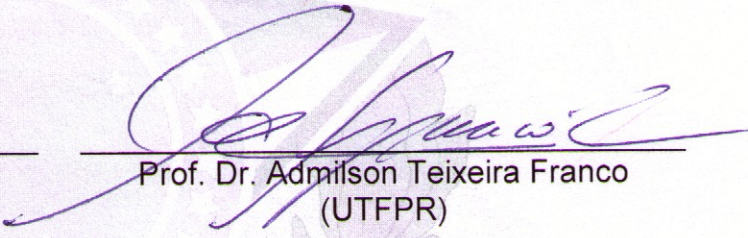
por

### Clovis Bombardelli

Esta tese foi apresentada, às 14h do dia **11 de setembro de 2009**, como requisito parcial para a obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS – Área de Concentração: Informática Industrial, pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial – CPGEI –, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. O trabalho foi aprovado pela Banca Examinadora, composta pelos professores:




Prof. Dr. Hypolito José Kalinowski  
(Orientador - UTFPR)



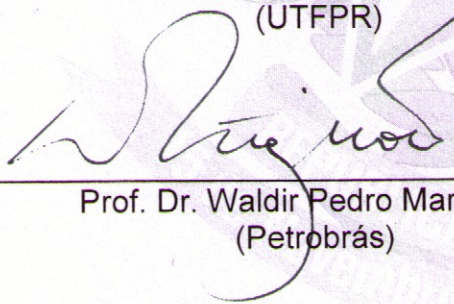
Prof. Dr. Admilson Teixeira Franco  
(UTFPR)



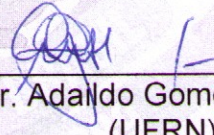
Prof.ª Dr. Livia Mari Assis  
(UTFPR)



Prof. Dr. Marcelo Rizzo Errera  
(UFPR)

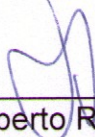


Prof. Dr. Waldir Pedro Martignoni  
(Petrobrás)



Prof. Dr. Adaldo Gomes D'Assunção  
(UFRN)

Visto e aprovado para impressão:



Prof. Dr. Humberto Remígio Gamba  
(Coordenador do CPGEI)

***Aos meus pais e aos meus filhos***

## **Agradecimentos**

Certamente estes parágrafos não irão atender a todas as pessoas que foram importantes para chegar até aqui e desde já peço desculpas àquelas que não estão presentes entre estas palavras, mas que com certeza, ficarão pra sempre em meu pensamento e na minha gratidão. Em primeiro lugar quero agradecer a Deus pela ajuda em mais esta etapa da vida.

Um especial agradecimento ao professor Hypolito José Kalinowski pela orientação, atenção, dedicação e amizade.

À professora Livia Mari Assis, pela concessão de uso do Laboratório de Pesquisas do DABQI/UTFPr, Campus de Curitiba, e suas orientações no andamento dos trabalhos.

Ao corpo docente do CPGEI pelo aprendizado e à equipe de professores da engenharia mecânica pelo auxílio na construção dos protótipos. Aos amigos da UTFPr, dos laboratórios Loop e LCD pelo companheirismo e apoio, dos quais levo boas lembranças.

À Petrobras, Unidade de negócios de Araucária/Pr pelo fornecimento dos materiais necessários ao estudo e a CAPES pela ajuda financeira, sem a qual este trabalho não seria possível.

Aos membros da banca por aceitarem corrigir e contribuir neste trabalho.

E às demais pessoas aqui não citadas, que de uma ou outra forma colaboraram no meu trabalho, em especial à minha família pelo incentivo e pela compreensão das horas de ausência em que não pude dar atenção.

A todos, meu muito obrigado!

## RESUMO

Bombardelli, Clovis. Monitoração eletrônica da incrustação de coque no processamento do petróleo, 2009, 119 f. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia, Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná. Curitiba, 2005.

A incrustação causada pelo coque é um sério problema na indústria do petróleo, principalmente nos equipamentos que operam em altas temperaturas. Neste trabalho apresenta-se um estudo para demonstrar a possibilidade do emprego da incrustação do coque como um elemento transdutor para compor um sensor tipo resistivo, para fornecer um sinal elétrico representativo do crescimento e do envelhecimento local da própria incrustação. Para a demonstração, procederam-se duas etapas de experimentos com óleos pesados do petróleo e amostras de incrustação de coque originadas por esses óleos na indústria. Os experimentos mostraram bons resultados, mas também indicaram que o sinal combina a condutividade do óleo e o da incrustação. O coque produzido nos experimentos apresentou-se como grânulos soltos não aderentes e eletricamente desconectados entre si. Verificou-se que o sinal obtido durante o craqueamento térmico em regime de batelada apresenta três regiões distintas: no início o material reage com uma cinética de primeira ordem; na região intermediária, ocorre separação do fluido em duas fases líquidas e finalmente, na terceira região, ocorre a deposição do coque sólido, porém imerso em óleo com elevada resistência elétrica, fornecendo um sinal muito mais alto que o valor inicial apresentado pelo óleo. Entretanto, craqueamentos térmicos sucessivos sobre o leito de coque inicial mostrou progressivas reduções nos valores das leituras, indicando a tendência a ser adquirida com o envelhecimento do coque, de se agregar em uma grande estrutura carbonácea de baixa resistividade elétrica. Alternativamente, para confirmar, mediu-se a resistência elétrica em amostras de incrustação verdadeiras usando-se as mesmas condições empregadas nos óleos. Os resultados mostraram uma resistividade aproximadamente 50 vezes menor que a dos óleos. Ensaios de craqueamento sucessivos de óleos sobre estas incrustações mantêm praticamente constante a resistência elétrica obtida como leitura, confirmando que o aumento da condutividade se deve mais ao envelhecimento e cimentação dos grânulos de coque do que o crescimento da incrustação. Os ensaios também mostraram que uma vez que a incrustação adquire uma resistividade elétrica menor que a do óleo, o sinal torna-se mais representativo da incrustação. O sinal então, se associado a um método de ajuste adequado, fornece a velocidade de crescimento da camada incrustada que pode ser usada como parâmetro de controle ao processo industrial para minimizar o problema da incrustação pelo coque.

Palavras chave: petróleo, incrustação, coque, monitoração, resistividade elétrica.



## **ABSTRACT**

Bombardelli, Clovis. Electronic monitoring of coke fouling in oil processing, 2009, 119 f. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia, Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná. Curitiba, 2005.

The coke fouling is a serious problem in the oil industry, mainly in equipment operating at high temperatures. This work presents a study to demonstrate the possibility of using the inlay of the coke as a transducer element to form a resistive sensor type, to provide an electrical signal representative of the growth and aging of the local self inlay. In order to demonstrate this, two categories of experiments have been carried out with two heavy oils fractions and two samples of real fouling coke incrustation originated by these oils in the industry. The experiments show good results, but also indicate that the signal combines both oil and incrustations conductivity. The coke produced during the experiment had non-adherent loose granules that were electrically disconnected between them. It was verified that the signal obtained during the batch controlled thermal cracking shows three distinct regions: at first, the material reacts within a first-order kinetic rate; at the intermediate region, fluid separation happens in two liquid phases and, finally, at the third region, solid coke deposition occurs, though immersed in a high electric resistivity oil, providing a much higher signal than the initial value presented by the oil. However, successive thermal cracking on the initial bed of coke showed progressive reductions in the values of the readings, indicating the tendency to be acquired by the aging of coke, to aggregate in a large structure of carbonaceous material with low electrical resistivity. Alternatively, to confirm, was measured the electrical resistance in samples of real inlay using the same conditions employed in the oils. These have showed a resistivity approximately 50 times smaller than the one for the oils. Testing of successive oil cracking on these inlays remain practically constant the electric resistance obtained as reading, confirming that the increase in conductivity is due more to the aging and cementation of grains of coke than the growth of the inlay itself. The tests also showed that once the encrustation acquires a resistivity lower than that of the oil, the signal becomes more meaningful and representative of the inlay. The signal, if is associated with an appropriate adjustment method, give the rate of growth of the embedded layer that can be used as a control parameter for the industrial process to minimize the problem of fouling by coke.

Keywords: petroleum, fouling, coke, sensors, electrical resistivity.



## Lista de Figuras

Figura 1 – Incrustação em tubulação da zona de convecção dos fornos de aquecimento da alimentação da destilação a vácuo. ....	23
Figura 2 – Diagrama das reações na decomposição térmica (WIEHE, 1992). ....	28
Figura 3 – Exemplo de reação de condensação entre aromático e íon carbonium aromático. Neste exemplo cada uma das moléculas tem uma estrutura de 3 átomos reativos. Outros exemplos podem envolver um arranjo 4-2. (MARZEC, 1997). ....	29
Figura 4 – Variação da resistividade em carvão em função da temperatura final de carbonização, TFC. A partir dos 350°C ocorre uma brusca subida no valor da resistividade atribuída à quebra molecular (ZUBKOVA et al., 2006). ....	34
Figura 5 – Exemplos de sensor resistivo, obtidos por adaptação de velas automotivas. ....	38
Figura 6 – Diagrama esquemático da relação entre as resistividades do fluido e da incrustação. ....	46
Figura 7 – Diagrama esquemático do equipamento usado nos ensaios de craqueamento para leitura da resistência elétrica no sensor. ....	47
Figura 8 – Amostra de incrustação da região de GOR da torre de destilação a vácuo. a) vista de cima; b) corte transversal ampliado. ....	49
Figura 9 – Amostra de incrustação extraída do forno de aquecimento da alimentação da torre de destilação a vácuo. a) vista da parte externa; b) vista frontal do corte. ....	49
Figura 10 – Resultados experimentais do craqueamento térmico controlado a várias temperaturas em gasóleo residual (1a. bateria). ....	55
Figura 11 – Resultados experimentais do craqueamento térmico controlado a várias temperaturas em gasóleo residual (2a. bateria). ....	56
Figura 12 – Resultados experimentais do craqueamento térmico controlado a várias temperaturas em gasóleo residual (3ª. Bateria). ....	56
Figura 13 – Resultados experimentais do craqueamento térmico controlado a várias temperaturas em resíduo de vácuo. ....	57
Figura 14 – Variação da resistência em função da temperatura. ....	59
Figura 15 – Linearização exponencial de primeira ordem da série 2. ....	60
Figura 16 – Craqueamento de resíduo de vácuo a 400°C (WIEHE, 1993). ....	62
Figura 17 – Determinação gráfica da energia de ativação (séries separadas, todos os pontos). ....	63
Figura 18 – Determinação gráfica da energia de ativação (séries separadas, pontos de baixa correlação retirados). ....	64
Figura 19 – Determinação gráfica da energia de ativação (todas as séries, com pontos de baixa correlação excluídos). ....	65
Figura 20 – Determinação gráfica da energia de ativação (temperaturas ajustadas por deslocamento). ....	65
Figura 21 – Craqueamento de óleo em reatores retangulares fechados, a 500°C ...	67
Figura 22 – Craqueamento de óleo em reatores retangulares fechados, a 420°C ...	69
Figura 23 – Pontos coletados na Figura 21 relativamente ao tempo de 72 min, estimado graficamente como término das reações. ....	70
Figura 24 – Pontos coletados na Figura 22 de cada ensaio relativamente ao tempo de ensaio de 140min. ....	71

Figura 25 – Craqueamento da incrustação do forno sobre o sensor resistivo, realizado a 400°C. Após a liberação dos gases adsorvidos, a leitura do sensor se estabiliza próximo aos 200 <i>kOhm</i> .	74
Figura 26 – Craqueamento da incrustação do forno a 400°C com escala reduzida para mostrar melhor a ordem de grandeza apresentada pelo sensor.	75
Figura 27 – Craqueamento da incrustação do forno a 380°C. Repete o comportamento apresentado aos 400°C.	76
Figura 28 – Craqueamento de óleo sobre a incrustação formada a 380°C (série 1).	77
Figura 29 – Craqueamento de óleo sobre a incrustação formada a 380°C (série 2).	78
Figura 30 – Experimentos de carbonização de GOR a várias temperaturas. Faz um paralelo entre as reações nas várias etapas do craqueamento com o comportamento elétrico apresentado (mais visível nas altas temperaturas).	81
Figura 31 – Sinal da resistência elétrica obtida durante o craqueamento de GOR, a 420°C, várias etapas sucessivas.	84
Figura 32 – Sinal da resistência elétrica obtida durante o craqueamento de RV realizado a várias etapas sucessivas. (Dois ensaios: 1a-1b, 2a-2b).	85
Figura 33 – Esquema de uma associação em paralelo de dois blocos com espessuras e variáveis.	87
Figura 34 – Simulação da variação da resistência elétrica usando cinética proposta por Wiehe (1993).	89
Figura 35 – Simulação de leitura em sistema aberto com incrustação crescente assintótica.	91
Figura 36 – Relação resistência elétrica versus crescimento da incrustação sobre o sensor obtida por simulação.	92

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Valores da variação da resistência em função do tempo (temperatura constante).....	58
Tabela 2 – Experimentos com GOR em maio / 2007.....	108
Tabela 3 – Experimentos com GOR em novembro / 2007.....	108
Tabela 4 – Experimentos com GOR em janeiro / 2009.....	109
Tabela 5 – Experimentos com RV em janeiro / 2009.....	109
Tabela 6 – Análise de composição química do gásóleo residual.....	118
Tabela 7 – Curva de destilação ASTM 1160.....	118

## Notações

$A+$	Classe de solubilidade n-heptano insolúvel (asfaltenos), [%];
$A^*$	Classe de solubilidade n-heptano insolúvel, (núcleos asfáltênicos), [%];
$A^*_{exc}$	Núcleos asfáltênicos excedentes, [%];
$A^*_{max}$	Núcleos asfáltênicos máximos produzidos, [%];
$C$	Teor de carbono elementar, [%];
$C_{reagente}$	Concentração de reagente, [kg/L];
$C_A$	Concentração do reagente $A$ (genérico), [kg/L];
$C_{A_0}$	Concentração do reagente $A$ (genérico) no início da reação, [kg/L];
$C_P$	Concentração do precursor, [kg/L];
$C_{P_0}$	Concentração de precursor no início da reação, [kg/L];
$E$	Energia, [J];
$H$	Teor de hidrogênio elementar, [%];
$H+$	Classe de solubilidade n-heptano-solúvel, [%];
$H^*$	Classe de solubilidade n-heptano-solúvel não volátil, [%];
$N_{cc}$	Quantidade de portadores de corrente elétrica, [fração mássica];
$N_a$	Quantidade total de átomos, [constante igual a 1];
$R$	Resistência elétrica, [Ohm];
$R_f$	Resistência elétrica do fluido, [Ohm];
$R_i$	Resistência elétrica da incrustação, [Ohm];
$R_j$	Resistência elétrica obtida em leituras do sensor, [Ohm];
$R^*$	Constante universal dos gases perfeitos, [J/(mol K)];
$S_L$	Limite de solubilidade, [-];
$T$	Temperatura, [°C];
$TI$	Classe de solubilidade tolueno-insolúvel, (coque), %;
$U$	Diferença de potencial elétrico, tensão elétrica [Volt];
$V$	Classe de substâncias voláteis nas temperaturas de ensaio, [%];
$a, b, c$	Coefficientes estequiométricos, [-];
$a, b$	Constantes, [ad];
$e_j$	Erro assumido [Ohm];
$i$	Corrente elétrica, [A];
$l$	Comprimento, [cm];
$k$	Constante de cinética, [ $min^{-1}$ ];
$m_i$	Massa da incrustação, [kg];
$\dot{m}_d$	Massa, taxa de deposição, [kg/min];
$\dot{m}_r$	Massa, taxa de remoção, [kg/min];
$n$	Ordem da reação, [-];
$m, n$	Coefficientes estequiométricos [-];
$p$	Fator probabilístico de deposição, [L/min];
$r$	Taxa de reação, [kg/min];
$s$	Superfície transversal, [ $cm^2$ ];
$t$	Tempo, [min, dias];
$t_\infty$	Tempo assintótico característico, [min, dias];
$x$	Espessura da incrustação, [m];
$x_\infty$	Espessura máxima da incrustação, [m];
$y$	Parâmetro verdadeiro [Ohm];



Grego:

$\alpha$	Coeficiente linear da reta ajustada [Ohm];
$\beta$	Coeficiente angular da reta ajustada [Ohm/min; Ohm/dia];
$\rho$	Resistividade elétrica, [Ohm cm];
$\delta$	Constante, [ - ];
$\theta$	Matriz formada pelos estimadores $\alpha$ e $\beta$ ;
$\phi$	Matriz formada pelos coeficientes da função linear;
$\phi^T$	Matriz dos coeficientes da função linear transposta;
$\varepsilon$	Leitura do sensor corrigida [Ohm];
$\varphi$	Fator de frequência [ $\text{min}^{-1}$ ];

Índices:

0	Ponto inicial;
1, 2, 3	Sequência numérica de casos;
$i$	Incrustação;
$j$	Aponta uma ordem temporal ( $j = 1$ até $\infty$ ) onde $j$ = leitura atual;
$\infty$	Ponto assintótico, onde a função tangencia o máximo;
A	Reagente genérico;
A*	Classe de asfaltenos residuais;
H	Classe dos maltenos;
H+	Classe maltenos existentes inicialmente;
H*	Classe maltenos não voláteis;
N	Parâmetro ou item atual;
TI	Classe do coque, (insolúvel em tolueno);
exc	Excedente a um determinado valor;
max	Valor máximo possível;
norm	Normalização (normalizado);
reagente	Reagente;

## Lista de Abreviaturas

<b>A</b>	Asfaltenos;
<b>AR</b>	Aromáticos;
<b>BLS</b>	Método de ajuste por mínimos quadrados processados em blocos (do inglês: <i>Blockwise Least Square</i> );
<b>C</b>	Coque (genericamente uma substância insolúvel em tolueno);
<b>GOR</b>	Gasóleo residual (produto da bandeja mais inferior da destilação a vácuo);
<b>H/C</b>	Relação Hidrogênio/Carbono. Está relacionada com a aromaticidade de um produto;
<b>QS</b>	Designa um produto solúvel em quinolina (do inglês: <i>Quinoline Soluble</i> );
<b>QI</b>	Designa um produto insolúvel em quinolina. (do inglês: <i>Quinoline Insoluble</i> );
<b>R</b>	Resinas (inclui as substâncias que não são hidrocarbonetos, tais como fenóis, ácidos orgânicos, aldeídos, etc.);
<b>S</b>	Saturados (inclui alcanos e cicloalcanos);
<b>RLS</b>	Método de ajuste por mínimos quadrados processados dinamicamente a cada nova leitura (do inglês: <i>Recursive Least Square</i> );
<b>RV</b>	Resíduo de vácuo (produto de fundo da torre de destilação a vácuo);
<b>TFC</b>	Temperatura final de carbonização;
<b>TI</b>	Designa um produto insolúvel em tolueno (do inglês: <i>Toluene Insoluble</i> );
<b>TIC</b>	Controlador e indicador de temperatura (do inglês: <i>Temperature Indicator Controller</i> );
<b>V</b>	Voláteis (hidrocarbonetos leves com ponto de ebulição abaixo do ponto de ebulição da fração pesada em teste);

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b> .....	<b>15</b>
1.1	Objetivos .....	17
1.2	Justificativas .....	19
1.3	Limitações da pesquisa .....	20
1.4	Contribuições do trabalho.....	20
1.5	Estrutura da tese .....	21
<b>2</b>	<b>Fundamentação teórica</b> .....	<b>23</b>
2.1	O processo da incrustação.....	24
2.2	A química na formação do coque.....	26
2.3	O comportamento elétrico do coque.....	32
2.4	Estado da arte .....	37
2.5	Tecnologia concorrente .....	41
<b>3</b>	<b>Materiais e métodos</b> .....	<b>42</b>
3.1	Metodologia.....	42
3.2	Procedimento experimental.....	46
3.3	Amostras avaliadas .....	48
3.4	Métodos de manipulação do sinal .....	50
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b> .....	<b>54</b>
4.1	Verificação da sensibilidade .....	54
4.2	Verificação da seletividade.....	66
4.3	O craqueamento térmico interpretado com base no sinal elétrico.....	79
4.4	Simulações.....	86
<b>5</b>	<b>Conclusões</b> .....	<b>94</b>
5.1	Considerações finais e recomendações para trabalhos futuros .....	98
<b>6</b>	<b>Referências</b> .....	<b>100</b>
<b>7</b>	<b>Glossário</b> .....	<b>104</b>
<b>8</b>	<b>Apêndice</b> .....	<b>108</b>
8.1	Tabelas de dados dos ensaios de craqueamento controlado. ....	108
8.2	Programa MATLAB, para simular a etapa 2: cinética das reações versus resistência elétrica.....	110
8.3	Programa MATLAB para simular a detecção de incrustação de coque em tubulação aquecida. ....	113
<b>9</b>	<b>Anexos</b> .....	<b>116</b>
9.1	Programa em BASIC usado na transferência das leituras do multímetro através de uma porta serial RS-232. ....	116
9.2	Análise físico-química do gasóleo residual.....	118

## 1 Introdução

Durante o refino do petróleo ocorrem alguns processos indesejados que formam produtos sólidos aderentes às paredes, que lentamente causam o entupimento das tubulações e degradam a eficiência global do processo, principalmente nos estágios finais que manipulam as frações mais pesadas do petróleo e os seus resíduos. Os materiais sólidos aderentes têm uma composição altamente carbonácea, muitas vezes acompanhadas de substâncias minerais constituindo uma incrustação. As incrustações mais ricas em minerais são comuns no início do processamento, antes das etapas de destilação, enquanto que as incrustações mais carbonáceas aparecem com maior frequência nas etapas finais onde os fluidos processados têm massas moleculares elevadas e altas temperaturas de processamento. Em ambos os casos, as incrustações são tratadas como incrustações de *coque*.

A deposição do coque é um processo complexo dependente de muitos fatores ainda pouco explicados. Sabe-se que um dos principais fatores é a temperatura do processo, que induz a uma cadeia de reações onde o coque resulta como produto final. Uma das reações consiste na condensação de substâncias aromáticas que leva à formação de substâncias com maior massa molecular que a dos reagentes. O crescimento progressivo da massa molecular culmina com a formação do coque. Entre as outras reações, se destacam as reações de quebra molecular produzindo hidrocarbonetos, geralmente de cadeia aberta, com menor massa molecular e mais volátil, acompanhados de derivados de enxofre, cuja presença é expressiva nos derivados pesados do petróleo (WIEHE, 1993; RAHMANI et al., 2002). O conjunto global das reações envolvidas é conhecido pelo nome de *decomposição térmica* ou também pelo nome de *craqueamento térmico* ou *pirólise* (McCAIN JR., 1990).

A presença de elementos considerados quimicamente oxidantes tais como o oxigênio e o enxofre tendem a aumentar a velocidade do conjunto das reações, enquanto que a presença de substâncias consideradas quimicamente redutoras, doadoras de hidrogênio tem um comportamento inverso e diminuem a formação do coque (RAHMANI et al., 2002; 2003). Outro fator importante é a composição química



dos hidrocarbonetos existentes no processo. Quanto maior a massa molecular, maior é a tendência destes produtos de sofrerem decomposição, mais rápida é a velocidade das reações e menor é o período de indução na formação do coque (SAVAGE e KLEIN, 1988).

A incrustação pelo coque é parcialmente evitada controlando-se a temperatura máxima de cada etapa do processo. Entretanto, em muitos casos, ela ocorre independentemente da temperatura, de forma lenta e gradual, pois outros fatores estão envolvidos com o fenômeno. Citando como exemplo, aqueles que provocam a precipitação de asfaltenos por desequilíbrio físico-químico causada pela incompatibilidade entre os solventes (SCABRON, 2001b) ou a interação eletrostática entre o fluido e as paredes dos equipamentos (MANSOORI, 1997).

Embora a incrustação possa acontecer de forma parcialmente distribuída e homogênea, é comum ter-se pontos onde a deposição de coque é mais acentuada. Isto ocorre devido à complexidade do processo de incrustação, onde muitos fatores pontuais e indeterminados podem atuar para acelerar ou atenuar o fenômeno localmente. Towfighi et al. (2002) cita entre outros fatores: a composição do fluido e pressão parcial dos hidrocarbonetos presentes no fluido, os materiais empregados na construção do equipamento e o tempo de residência. Mansoori (1997) cita entre outros, alguns mecanismos baseados na estabilidade coloidal que afetam a deposição de asfaltenos, considerado como potencial precursor de coque, pois uma vez precipitado adere às paredes onde encontra condições de permanência suficiente para se converter em coque. As condições dinâmicas do fluido também influenciam a velocidade da incrustação, pois o atrito do fluido junto às paredes colabora na retirada das incrustações (KERN e SEATON, 1959).

A detecção da incrustação pode ser verificada na prática, pelo aumento da pressão no fluido, necessária para manter a mesma vazão ocorrida nas condições iniciais de uso. Nos trocadores de calor, a queda de eficiência do equipamento provocada pela incrustação é facilmente percebida, verificada pela diminuição da troca térmica (BOTT, 1995). Existem outros casos de difícil detecção, principalmente nos recheios das colunas de destilação, possível apenas com a parada geral do equipamento e abertura para inspeção. Entretanto, as paradas de uma planta industrial não são facilmente feitas a qualquer momento, pois exigem uma extensa e antecipada programação do que deve ser executado.

A melhor maneira para determinar os períodos de funcionamento e conseqüentemente a melhor data de parada se faz por estimativa com o emprego de modelos matemáticos. Alguns desses modelos mais importantes são citados por Bott (1995). Para torres de destilação, Bombardelli (2005a) propõe um modelo estatístico, onde a probabilidade de remoção é estimada com base no efeito *bursting* dos escoamentos turbulentos. Os modelos matemáticos, entretanto, são específicos a casos particulares e podem gerar resultados duvidosos ou imprecisos, se mal empregados, ou exigem parâmetros de calibração nem sempre disponíveis facilmente.

Outra alternativa consiste em fazer uso de alguns métodos químicos de acompanhamento da composição da matéria-prima, específicos para o controle da incrustação, citados por Schabron et al. (2001c), que informam quando um determinado material pode provocar incrustações, porém não dizem o quanto pode incrustar. Outras deficiências desses métodos são a demora em se ter os resultados, as dificuldades de execução e o elevado custo operacional, que torna esta técnica de acompanhamento pouco eficaz.

Um método de controle e detecção da incrustação de acompanhamento em tempo real permitiria um melhor controle das temperaturas de processo, que poderiam ser escolhidas em função dos resultados do método, e facilitar assim, a determinação dos períodos ótimos de operação e manutenção. Encontra-se na literatura um método que usa técnicas de ultrassom descrito em relatórios de acompanhamento (HARVEST ENERGY TECHNOLOGY, 1998~2000). Entretanto, esta técnica apresenta alguns problemas com as altas temperaturas de operação que provocam danos térmicos aos componentes eletrônicos empregados na instrumentação. Como alternativa ao método de ultrassom, este trabalho apresenta outra possibilidade de controle em tempo real para suprir essa deficiência.

## 1.1 Objetivos

Neste trabalho pretende-se demonstrar a validade da resistividade elétrica de um elemento transdutor formado pelo coque da incrustação para gerar um sinal aproveitável para monitorar em tempo real o crescimento e do envelhecimento local

do processo de incrustação, e assim obter parâmetros para minimizar o problema. A demonstração é realizada através da avaliação da sensibilidade do sensor e da seletividade do sinal em relação ao coque.

Com a avaliação da sensibilidade do sensor, pretende-se demonstrar que o sinal obtido pode representar o desenvolvimento das reações químicas que ocorrem durante o craqueamento térmico. A avaliação é feita pela comparação da variação do sinal elétrico ao longo do tempo de reação, com os dados de cinética química apresentados por Wiehe (1993) para as mesmas condições térmicas. Como complemento, outras temperaturas devem ser testadas para se determinar a energia de ativação, tida como um importante parâmetro para se comparar a cinética.

Pela avaliação da seletividade pretende-se decompor o sinal para caracterizar quando ele representa ou resistividade elétrica do óleo e quando a resistividade é representativa da incrustação. Nesta etapa se tenta associar os valores das leituras com o aumento da espessura de uma suposta camada de coque produzida sobre o sensor. Como a incrustação é um processo lento, os ensaios são executados a altas temperaturas para aumentar a velocidade das reações. Comparações da resistividade elétrica de algumas amostras de óleos são também confrontadas com a resistividade de amostras de incrustações verdadeiras obtidas na indústria dentro das mesmas condições térmicas. E finalmente, ensaios de craqueamento de óleos sobre incrustação são realizados para avaliar a interferência da incrustação sobre o sinal resultante entre ambos. Estes dados são importantes usados para fixar os valores adequados à simulação operacional do sensor.

A existência de certa condutividade elétrica em compostos carbonáceos é a base fundamental nesta tese. A condutividade elétrica desses materiais depende de vários fatores, mas principalmente da temperatura e da aromaticidade do material (MARZEC et al., 1994; ZUBKOVA et al., 2006). Considera-se a hipótese inicial de que as incrustações tenham uma aromaticidade maior do que os óleos que a elas dão origem. Então, se a temperatura permanecer constante no local de medição, a ocorrência de uma incrustação sobre o sensor produzirá um sinal de resistência elétrica menor que aquela apresentada pelo óleo, que será descendente com o aumento da espessura e com o envelhecimento da incrustação. Mas, a aromaticidade é uma propriedade inerente ao petróleo e seus derivados e pode variar em função da origem do petróleo em processo. Então, os valores de

resistividade elétrica também dependerão da alimentação do processo. Assim, torna-se difícil dizer no início de um processo, se a variação verificada se deve à incrustação ou à alteração de composição do fluido. Com base nos dados experimentais obtidos, algumas simulações são levadas a termo para melhor caracterizar esse problema. Em resumo, espera-se com base no sinal prever quando uma camada de incrustação começa a se formar no local do sensor.

Como objetivo secundário pretende-se também estabelecer relações entre a resistividade elétrica com o conjunto de reações típicas do craqueamento e ao processo de incrustação pelo coque como um todo.

## **1.2 Justificativas**

O processamento de petróleo pode em alguma fase do processo, apresentar problemas de incrustação provocada pelo coque, gerando prejuízos ao processo. Atualmente, com a alta demanda por combustíveis fósseis, existe a tendência de se aproveitar petróleos de baixa qualidade, de composição mais rica em asfaltenos, classe de substâncias considerada como sendo a de maior potencial de incrustação, aumentando as possibilidades de maiores danos.

A ocorrência da incrustação nos equipamentos afeta a economia do processo industrial, se traduzindo em grandes somas monetárias pelo porte desse tipo de indústria. A deterioração antecipada exige interrupções mais frequentes e a troca completa das partes internas dos equipamentos afetados. Adicionalmente ao custo econômico, incluem-se os prejuízos provocados ao meio ambiente pelo grande volume de descartes realizados durante as paradas. Portanto, ambas as situações - mantendo-se o equipamento deteriorado em operação ou promovendo-se paradas para manutenção - envolvem custos econômicos e ambientais que poderiam ser diminuídos com melhores técnicas de controle da incrustação, justificando assim este estudo.

No acompanhamento de um problema técnico, o emprego de um parâmetro elétrico através de um sensor adequado se constitui por si só um método rápido, prático e econômico. Permite também a utilização dos dados obtidos para gerar um controle em tempo real ao processo para compensar ou diminuir a velocidade da



incrustação através do controle das condições térmicas. O sensor proposto é de natureza resistiva, classe de sensores que está entre os mais simples em relação à fabricação e operação. É constituído simplesmente por dois polos condutores, montados sobre um substrato dielétrico. A sua construção utiliza tecnologias já dominadas, e resulta num produto robusto capaz de resistir às altas pressões e temperaturas encontradas no processo.

### **1.3 Limitações da pesquisa**

Os resultados apresentados neste trabalho estão limitados aos experimentos realizados em laboratório seguindo as condições térmicas encontradas na indústria, levando-se em conta os recursos técnicos disponíveis. Neste estudo avaliam-se a cinética das reações de craqueamento, comparando-as com a cinética determinada por via puramente química citada em literatura (WIEHE, 1993) com as devidas considerações sobre o modelo elétrico a ser adotado para avaliar o sinal originado pelo sensor. Para diferenciar o óleo da incrustação foram realizadas medições de ambos os materiais em condições térmicas semelhantes.

Este estudo não contempla a influência da dinâmica dos fluidos na redução da incrustação, nem permite estabelecer qualquer relação das leituras do sensor com a espessura da incrustação em termos absolutos. A aplicação experimental em estações pilotos também não foi possível por indisponibilidade de recursos.

### **1.4 Contribuições do trabalho**

Este trabalho traz como contribuição uma complementação da cinética do craqueamento, avaliada sob o ponto de vista de um sinal elétrico, diferenciando as várias etapas da pirólise dos compostos pesados do petróleo. Esta análise compara os resultados expostos por Wiehe (1993) com os sinais obtidos nas experimentações e faz um paralelo entre ambos. Vários tópicos podem ser aproveitados em substituição aos métodos químicos, tais como determinar a

temperatura de início da termólise, o período de indução e a velocidade de crescimento da incrustação.

Embora o estudo não tenha estabelecido qualquer ligação entre a resistência elétrica e a espessura da incrustação, o acompanhamento do sinal e os métodos estatísticos aplicados permitem estabelecer quando a incrustação tem início e extrair como parâmetro, a velocidade de crescimento da incrustação. Tecnicamente, este último parâmetro é mais significativo do que a espessura da incrustação, pois ele pode ser usado como parâmetro de controle da temperatura do processo para que a incrustação possa ser reduzida.

## **1.5 Estrutura da tese**

Este trabalho se apresenta organizado em cinco capítulos com conteúdos resumidamente descritos a seguir

O capítulo 1 apresenta a introdução da tese. Consta também o objetivo do trabalho com suas justificativas, além das limitações e estruturação.

O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica e o estado da arte sobre o tema. A revisão traz um resumo da química do coque com os mecanismos envolvidos em sua formação. Com relação ao comportamento elétrico do coque, devido a não localização de literatura mais específica, foram analisados os comportamentos elétricos em materiais carbonáceos semelhantes, tais como o carvão mineral submetido a tratamentos térmicos e o coque obtido por tais tratamentos. Também são apresentadas as principais técnicas atualmente existentes usadas na detecção do coque e previsão do grau de incrustação.

No capítulo 3 se descrevem os métodos experimentais e materiais empregados para a verificação da sensibilidade e seletividade do sensor.

O capítulo 4 resume e discute os resultados obtidos experimentalmente nos laboratórios de pesquisas do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, unidade de Curitiba / PR. Os argumentos são embasados na revisão bibliográfica. Neste capítulo também é apresentada a aplicação da resistividade elétrica para acompanhar o

desenvolvimento das incrustações nos equipamentos durante o processamento do petróleo de forma simulada.

No capítulo 5 são feitos os comentários finais com um relato sobre as conclusões obtidas neste trabalho. Também fazem parte deste capítulo, algumas sugestões para a continuidade do tema em pesquisas futuras.

## 2 Fundamentação teórica

A fundamentação teórica relaciona os fenômenos físicos e químicos envolvidos com a incrustação. No refino do petróleo ela ocorre principalmente na forma de coque, que se deposita nas paredes dos dutos reduzindo a área livre de escoamento, aumentando a resistência à troca térmica (WATKINSON e WILSON, 1997).

A Figura 1 mostra uma seção transversal de uma tubulação retirada de um dos fornos de aquecimento da carga da destilação a vácuo de uma refinaria de petróleo, onde se destaca o problema. Normalmente as incrustações se formam na parte mais aquecida da tubulação. Neste caso, a incrustação é apenas parcial, mas poderia ocorrer em todo o perímetro da tubulação. A presença da incrustação se traduz também por prejuízos na parte externa devido ao sobreaquecimento, como se pode observar na Figura 1, que mostra a deterioração visível do conjunto de aletas externas sobre o local da incrustação.

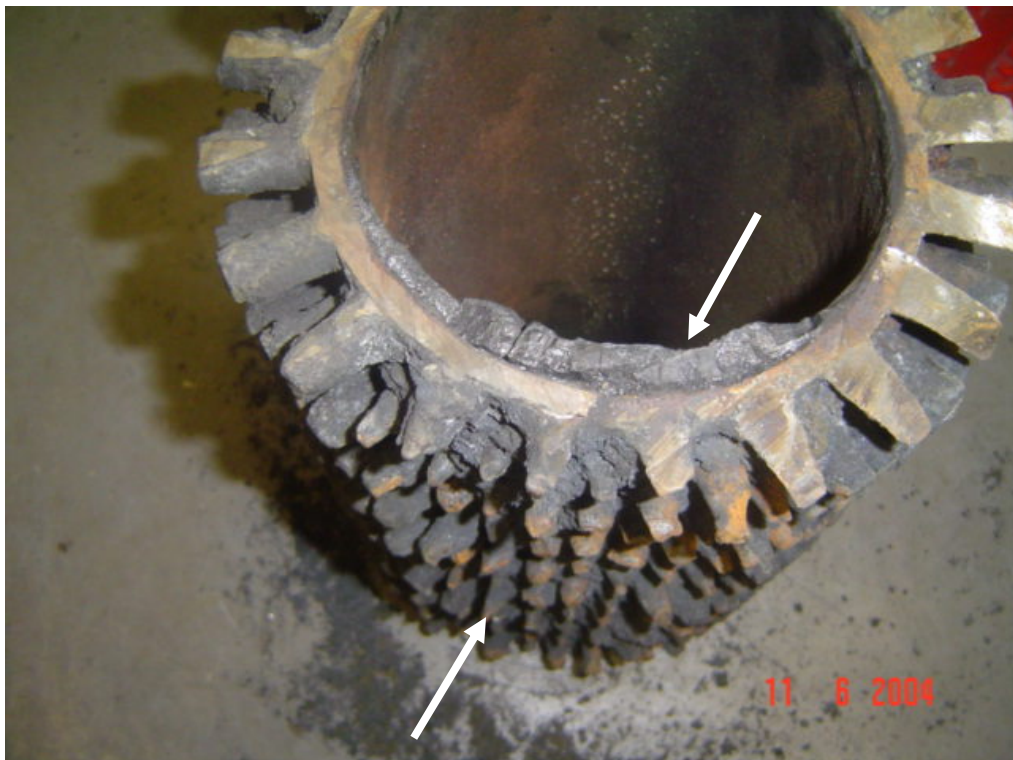


Figura 1 – Incrustação em tubulação da zona de convecção dos fornos de aquecimento da alimentação da destilação a vácuo.

Basicamente, dois aspectos têm importância fundamental no entendimento da incrustação do coque e as suas relações com o pretendido método sensorial. A química envolvida no fenômeno da incrustação e o comportamento elétrico do coque em função dos estados assumidos durante o processo.

## 2.1 O processo da incrustação

O processo de incrustação é ainda um fenômeno pouco esclarecido. Geralmente estima-se o grau de incrustação através de modelos matemáticos baseados em fatores de influência, como a presença ou não de reação química e/ou de difusão.

O modelo mais comum foi proposto por Kern e Seaton (1959), para se contrapor ao fator de incrustação, o qual não considerava o tempo no processo de incrustação. Ao introduzir o fator tempo, propuseram que o resultado líquido era devido a dois processos concorrentes, simbolicamente representados pela equação:

$$\frac{dm_i}{dt} = \dot{m}_d - \dot{m}_r \quad (1)$$

onde  $dm_i / dt$  é a taxa de crescimento mássico da incrustação;  $\dot{m}_d$  é a taxa de deposição e  $\dot{m}_r$  é a taxa de remoção, provocada pela ação de arraste do fluido.

A variação da massa depositada implica num aumento progressivo da espessura da incrustação,  $x$ . A equação apresentada por Kern e Seaton (1959) considera que a taxa de crescimento se mantém constante enquanto que a taxa de remoção é diretamente proporcional à massa depositada na superfície incrustada, que leva à expressão mostrada na equação:

$$x = x_\infty \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{t_\infty}\right) \right] \quad (2)$$

onde  $x$  é a espessura da incrustação relativa ao tempo  $t$ , e  $x_\infty$  é a espessura assintótica ou seja, a espessura máxima que a incrustação venha a ter, relacionada

com o tempo característico  $t_{\infty}$ . Quando este modelo é aplicado em processos de incrustação dependente de reação química, percebemos que o mesmo representa fielmente um processo de primeira ordem, não sendo necessariamente válido para processos envolvendo reações químicas de ordens diferentes.

Se for considerada que a incrustação é dependente da concentração de um agente de incrustação e de um fator probabilístico de adesão,  $p$ , e que o agente de incrustação é originado por reação química induzida pelo calor, pode-se representar a taxa de deposição  $\dot{m}_d$  pela expressão da equação:

$$\dot{m}_d = pC_A \quad (3)$$

onde  $C_A$  é originado por uma reação química e portanto, dependente da cinética da reação, e  $p$  é o fator de natureza probabilística de adesão do agente incrustante sobre a superfície, atuando como um fator de proporcionalidade entre a massa depositada e a concentração do agente incrustante. O agente de incrustação é a substância que irá se depositar e formar a incrustação, diferente do precursor, que é a substância que origina o agente de incrustação por reação química. A concentração do agente incrustante por sua vez é dependente da cinética da reação que o gerou, a partir da concentração de um reagente qualquer  $P$  (precursor). A cinética de reações químicas pode ser representada pela equação geral mostrada na expressão da equação:

$$r = \frac{dC_{reagente}}{dt} = -k \cdot [C_{reagente}]^n \quad (4)$$

onde  $k$  representa a constante de cinética e  $n$  representa a ordem da reação. O sinal negativo é relativo ao decréscimo da concentração do reagente,  $C_{reagente}$ , com o decorrer da reação.

Para uma reação de primeira ordem, chamando o reagente de  $P$  (precursor), tem-se após a integração da Equação (4), a expressão que fornece a concentração do reagente com o decorrer do tempo, conforme mostra a equação:

$$C_P = C_{P_0} \exp(-k.t) \quad (5)$$

Enquanto  $P$  reage consumindo-se, produz o agente incrustante representado por  $A$ . A concentração deste produto é expressa pela diferença entre a concentração inicial de  $P$ , ( $C_{P_0}$ ), e a concentração atual de  $P$  ( $C_P$ ) como mostra a equação:

$$C_A = C_{P_0} - C_P = C_{P_0} - C_{P_0} \exp(-k.t) = C_{P_0} [1 - \exp(-k.t)] \quad (6)$$

Comparando a expressão final da Equação (6) com a Equação (2), percebe-se a semelhança de estrutura matemática de ambas. Pode-se deduzir que a massa depositada resulta numa espessura  $x$  proporcional à concentração do agente incrustante  $A$ .

## 2.2 A química na formação do coque

A incrustação por coque pode ser definida como sendo formada por um material carbonáceo fortemente aderido às superfícies dos equipamentos, muitas vezes em espessuras suficientemente grandes a ponto de bloquear completamente o escoamento do fluido em processamento.

O coque é definido na indústria petrolífera, como sendo um material insolúvel em solventes aromáticos como benzeno ou tolueno (RAHMANI et al., 2003) conhecido pelo termo abreviado *TI* (do inglês, *toluene insoluble*). Pode se apresentar sob duas formas diferentes. Uma forma branda, solúvel em quinolina, conhecido pelo nome genérico *carbenos*, tratado como *QS* (do inglês, *quinoline soluble*) e outra forma mais dura e compacta, conhecido pelo nome genérico *carbóides* tratado como *QI* (do inglês, *quinoline insoluble*) (SPEIGHT, 1984).

A formação de coque decorre da decomposição térmica de compostos orgânicos de grande massa molecular existentes no fluido quando submetidas a condições de temperaturas elevadas, durante um período de tempo suficiente para as reações se completarem (SPEIGHT, 1984; SAVAGE e KLEIN, 1985; WIEHE, 1992). Atkins (1962) cita a incrustação por coque, constituída por duas camadas, uma junto à parede, velha e dura, e a outra mais recente e porosa colocada sobre a



primeira, indicando que a camada recente sofre um processo de reação química de envelhecimento que tem como produto o coque final duro.

Dependendo do fluido, o processo pode se apresentar como extremamente complexo, envolvendo várias reações químicas simultâneas. Os resíduos pesados de petróleo começam a sofrer decomposição já a partir de 340°C (SCHABRON et al., 2001b), entretanto, o aparecimento do coque só ocorre após um tempo, conhecido como tempo de indução, que varia conforme a severidade da situação, podendo ser nulo a partir de 450°C (SAVAGE e KLEIN, 1985).

As frações do petróleo são compostas por uma mistura complexa de muitas substâncias dentro de um intervalo variado de massas moleculares e estruturas de cadeias carbônicas. Por simplicidade, todos os trabalhos de pesquisa nesta área dividem os produtos reagentes num pequeno número de classes de solubilidade e volatilidade. Geralmente, são consideradas as frações solúvel em heptano (heptano-solúvel), insolúvel em heptano (heptano-insolúvel) e a fração volátil. A fração solúvel em heptano é conhecida também pelo termo genérico *maltenos* ou *fração malteno*,  $H^+$ , que contém os óleos (hidrocarbonetos saturados, insaturados, naftênicos e aromáticos) e as resinas (demais funções químicas). A fração insolúvel em heptano forma a classe conhecida como *asfaltenos* ou também *fração asfalteno*,  $A^+$ . A fração volátil,  $V$ , engloba as substâncias formadas pela termólise com pontos de ebulição menores que as frações reagentes, e por isso, tendem a deixar o sistema por volatilização (SPEIGHT, 1984; McCAIN JR., 1990).

Wiehe (1992) sugere um conjunto de reações esquematicamente mostradas na Figura 2. Cada classe, após o craqueamento, tende a produzir substâncias de menor massa molecular e mais volátil, simultaneamente com outras substâncias de maior massa molecular e menos volátil.

Na Figura 2, **S** é a fração das substâncias saturadas (alcanos) que ao serem “craqueadas” geram na sua totalidade substâncias parafínicas, porém mais voláteis que as parafinas reagentes, representadas pela letra **V**. **AR** é a fração das substâncias aromáticas (aromáticos). A decomposição dessa classe gera saturados voláteis e não-voláteis, respectivamente representados pelas letras **V** e **S**, molecularmente menores que os aromáticos originais. Na decomposição desta classe também aparece uma fração molecular de maior massa molecular, com propriedades físico-químicas típicas das resinas. Da mesma forma, as resinas,

representadas pela letra **R**, geram na decomposição, aromáticos e saturados, voláteis e não voláteis também acompanhados de uma fração molecularmente maior, conhecida por asfaltenos, representada pela letra **A**. O coque representado pela letra **C** ou *TI* (insolúvel em tolueno), aparece na decomposição térmica dos asfaltenos.

Os asfaltenos são dentre todas as substâncias normalmente existentes no petróleo, a de maior aromaticidade, o que levou Wiehe (1992) a concluir que ela é a responsável pela formação do coque.

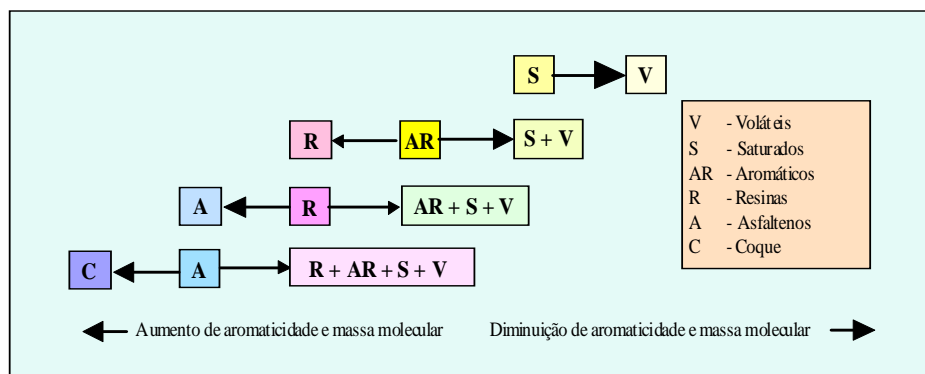


Figura 2 – Diagrama das reações na decomposição térmica (WIEHE, 1992).

Segundo Speight (1991) durante o processo de craqueamento, as moléculas mais pesadas quebram-se em moléculas menores e dão origem momentaneamente à formação de radicais livres, chamados de íons carbonium. Os íons carbonium de carbono terciário e os aromáticos são os mais estáveis. Quanto maior o tamanho da cadeia ou mais complexo for o núcleo aromático, mais estável será o íon carbonium. Entre as reações que podem acontecer numa termólise, pode-se citar: a *cisão beta*, a *isomerização*, a *transferência de hidrogênio*, a *desalquilação*, a *ciclização* e a *condensação*. As quatro primeiras reações resultam em produtos de menor massa molecular, enquanto as duas últimas resultam em produtos de maior massa molecular (SPEIGHT, 1991). A Figura 3 mostra um exemplo de reação de condensação resultando num composto com núcleo aromático aumentado e com maior aromaticidade. Duas substâncias compostas cada uma por dois anéis de benzeno se ligam formando uma única substância, com cinco anéis, disponibilizando

quatro átomos de hidrogênio para as reações de cisão. Outros exemplos de reações de condensação semelhantes a essa são encontrados em Marzec et al., (1997).

Segundo Wiehe (1993), a conversão dos reagentes heptano-solúveis,  $H^+$ , para heptano-insolúveis,  $A^+$ , geralmente segue a direção do aumento da massa molecular e da aromaticidade, mas pode também ocorrer com aumento da massa molecular à aromaticidade constante ou com aumento da aromaticidade mantendo constante a massa molecular. Este último caso pode ocorrer também com redução da massa molecular.

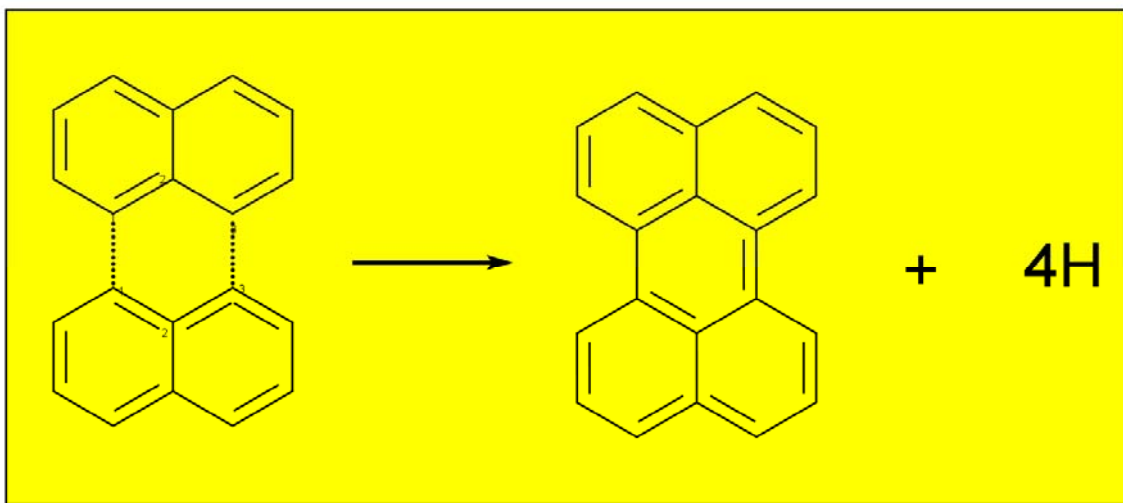


Figura 3 – Exemplo de reação de condensação entre aromático e íon carbonium aromático. Neste exemplo cada uma das moléculas tem uma estrutura de 3 átomos reativos. Outros exemplos podem envolver um arranjo 4-2. (MARZEC, 1997).

A formação do coque é aceita por postulado, ocorrendo como produto da termólise das frações de petróleo por mecanismos que envolvem a separação de fase do tipo líquido-líquido, da fração asfalteno que sofreu reação, formando uma fase líquida mais pobre em átomos de hidrogênio que a fase líquida original. Como outras reações de termólise, a formação do coque segue uma cinética esperada de primeira ordem, mas assim que o coque começa a se formar, ocorre um desvio desse comportamento (WIEHE, 1993).

As reações começam produzindo somente produtos de menor massa molecular, tanto para a termólise de produtos heptano-solúveis (maltenos),  $H^+$ , como para produtos heptano-insolúveis (asfaltenos),  $A^+$ , segundo as equações:



A Equação (8) mostra que a fração heptano-solúvel reagente,  $H^+$ , é convertida em núcleos asfálticos,  $A^*$ , e voláteis,  $V$ , com uma constante de cinética  $k_H$ . A Equação (9) mostra a conversão da fração asfalteno existente no meio reacional produzindo núcleos asfálticos,  $A^*$ , uma fração heptano-solúvel não volátil,  $H^*$ , e outra volátil,  $V$ , com uma constante de cinética  $k_A$ ;  $a$ ,  $m$  e  $n$  são coeficientes estequiométricos. Enquanto a fração asfalteno se mantiver dissolvida, a fração heptano-solúvel supre as necessidades de hidrogênio requeridas para as reações de quebra molecular, fazendo as combinações asfalteno-asfalteno menos freqüentes. Com o prosseguimento das reações, a concentração de núcleos asfálticos continua aumentando e a fração solvente (heptano-solúvel) se reduzindo até ser atingido o limite de solubilidade máxima  $S_L$  quando inicia o processo de precipitação dos asfaltenos. A concentração máxima de núcleos asfaltenos,  $A^*_{max}$ , é dada pela expressão (WIEHE,1993):

$$A^*_{max} = S_L(H^+ + H^*) \quad (10)$$

A quantidade de núcleos asfálticos que excede o limite de solubilidade forma a segunda fase líquida,  $A^*_{exc}$ , pobre em átomos de hidrogênio substituíveis (WIEHE,1993).

$$A^*_{exc} = A^* - A^*_{max} \quad (11)$$



Como resultado, nesta fase as recombinações asfalteno-asfalteno são mais freqüentes, causando uma rápida transformação da fração heptano-insolúvel em coque,  $TI$ . Esta conversão é entendida como produzindo um subproduto heptano-solúvel bem como produzindo um desvio no comportamento de primeira ordem assim que a deposição do coque inicia, onde  $b$  é um coeficiente estequiométrico.

Uma constante de cinética infinitamente grande é assumida para mostrar que esta é uma reação controlada por equilíbrio de fase (WIEHE, 1993).

O coque consiste tipicamente de uma estrutura aromática polinucleada. A velocidade de formação de coque decresce de acordo com a composição da carga, no sentido: aromáticos polinucleados, dois anéis aromáticos, um anel aromático, oleofinas, naftênicos e parafinas (McCAIN JR., 1990). O envelhecimento do coque fresco submetido à alta temperatura mostra uma diminuição da relação  $H/C$ , proporcional à temperatura dentro do intervalo de 550°C a 700°C. Entretanto, a conseqüente contração volumétrica e outras modificações morfológicas não podem ser detectadas em ensaios de curta duração (ZHANG e WATKINSON, 2005).

Outro ponto interessante é a aromaticidade do coque formado com relação ao tipo de carga. Se a carga for tipicamente aromática, ou seja, aquela que contém compostos aromáticos, o coque terá alta aromaticidade. Para cargas naftênicas, a aromaticidade do coque resultará intermediária. E, para cargas tipicamente oleofínicas e parafínicas, o coque formado terá baixa aromaticidade, que indica que as reações de ciclização são muito lentas e que, sem a presença de compostos aromáticos, o coque formado será mais um depósito polimérico, não grafitico, amorfo e de alta massa molecular. Na ausência de aromáticos, as oleofinas são necessárias para a formação de coque, tanto como precursores bem como receptores de hidrogênio dos precursores do coque.

Cargas misturadas contendo compostos aromáticos e oleofinas são as que mais produzem coque em qualquer um dos dois isoladamente (McCAIN JR., 1990). O processo como um todo se comporta de forma semelhante a uma reação química do tipo auto-óxido-redução, mas a rigor, consiste de múltiplas reações ocorrendo simultaneamente e acopladas, algumas com caráter químico redutor, os seja, de aumento de energia interna, e outras com caráter químico oxidante, ou seja, com diminuição da energia interna (McCAIN JR., 1990).

A quantidade de hidrogênio disponível ou a presença de substâncias quimicamente redutoras diminuem a formação de coque, enquanto que o oxigênio, o enxofre e outras substâncias oxidantes aumentam a quantidade de coque. Substâncias sólidas com alta área superficial e com características esponjosas também diminuem a formação de incrustação, pois agem como pontos de nucleação

no meio fluido, atraindo para si os grânulos de coque que de outra forma seriam direcionados às paredes (GENTZIS et al., 2001).

O petróleo com maior concentração em compostos aromáticos ou hidrocarbonetos insaturados é aquele que mais produz incrustação. Entre as substâncias aromáticas, a classe dos asfaltenos é a mais incrustante, chegando a um coeficiente de 50% de coque produzido sobre a massa convertida (McCAIN JR., 1990). A temperatura está entre os fatores físicos mais significativos, pois afeta diretamente a cinética do craqueamento e o processo de incrustação. A variação das condições físico-químicas como mistura entre tipos diferentes de petróleo (mistura de petróleos parafínicos e asfaltênicos) causa incrustação por desestabilização dos asfaltenos (KAWANAKA et al., 1991; MANSOORI, 1997). A deposição nas paredes associada ao calor transforma os asfaltenos precipitados em coque incrustado.

### 2.3 O comportamento elétrico do coque

A resistividade elétrica é uma propriedade que estabelece a dificuldade que um material impõe ao movimento dos elétrons ou íons em seu meio. É também chamada de resistência específica, medida entre as faces de uma unidade cúbica unitária de material, sendo igual ao recíproco da condutividade elétrica. Matematicamente, é definida pela expressão:

$$\rho = \frac{Vs}{i\ell} \quad (13)$$

onde  $V$  representa a tensão elétrica aplicada ao material;  $s$  é a área do eletrodo em contato com a superfície transversal do resistor;  $i$  é a corrente elétrica verificada entre ambas as faces e  $\ell$  representa o comprimento da unidade em ensaio.

São três os fatores mais importantes que influenciam a condutividade elétrica em materiais carbonáceos: a temperatura, a aromaticidade e a ordenação e empilhamento dos núcleos benzênicos. Como fator secundário pode-se citar ainda a porosidade, quando o material se encontrar em estado sólido.

Pouca informação a respeito de condutividade ou resistividade elétrica em hidrocarbonetos e compostos aromáticos foi encontrada na literatura disponibilizada para a pesquisa. Artigos que mencionam ensaios e experimentos em carvão de origem mineral ou vegetal são mais comuns (HERNÁNDEZ et al., 1980; MARZEC et al., 1994; ZUBKOVA et al., 2006). Entretanto, há citações de que hidrocarbonetos contendo aromáticos compostos por três a quatro anéis benzênicos apresentam uma resistividade medida a 25°C da ordem de  $10^{19}$  *Ohm cm*, enquanto que quatro a seis anéis benzênicos mostram uma resistividade entre  $10^{14}$  a  $10^{10}$  *Ohm cm*. O aumento do tamanho dos núcleos aromáticos em quantidade de anéis benzênicos conjugados leva a uma diminuição da resistividade, tal que substâncias contendo nove a onze anéis em seu núcleo reduzem esses valores para algo em torno de  $10^{10}$  a  $10^8$  *Ohm cm* (MARZEC et al., 1994).

Com relação à temperatura, ao contrário dos metais, os materiais carbonáceos apresentam um coeficiente negativo da variação da resistividade. A mudança das propriedades elétricas e dielétricas dos carvões durante a termólise é complexa, mas pela avaliação da permissividade e da resistividade elétricas pode-se considerar o carvão mineral como dielétrico entre 20°C e 700°C e como semicondutor acima desta última temperatura (ZUBKOVA et al., 2006). Na prática, os carvões de origem mineral têm sua resistividade elétrica fixada em função da temperatura final de carbonização, TFC (HERNÁNDEZ et al., 1980; MARZEC et al., 1994; ZUBKOVA et al., 2006).

A resistividade de materiais preparados por aquecimento a 1000°C varia de sua condição claramente dielétrica, com resistividade da ordem de  $10^{19}$  *Ohm cm* medida a 25°C, para uma condição de condução plena com apenas  $10^{-2}$  *Ohm cm* (MARZEC et al., 1994, ZUBKOVA et al., 2006).

A variação da resistividade típica em carvões em função da temperatura final de carbonização, TFC é mostrada como exemplo na Figura 4. É sabido que nas temperaturas até 300°C não ocorrem reações de decomposição térmica ou termólise, portanto, a diminuição observada na faixa entre 20°C a 300-350°C, é atribuída a uma variação dos portadores de corrente elétrica em função unicamente da temperatura, conforme o mecanismo aceito para compostos macromoleculares. Após este ponto, observa-se um forte aumento, apresentando um máximo na resistividade próxima aos 400°C que coincide com o ponto de inchaço máximo entre



os grãos do carvão. Após este máximo, a resistividade cai abruptamente, tornando o carvão praticamente condutor elétrico já aos 650°C.

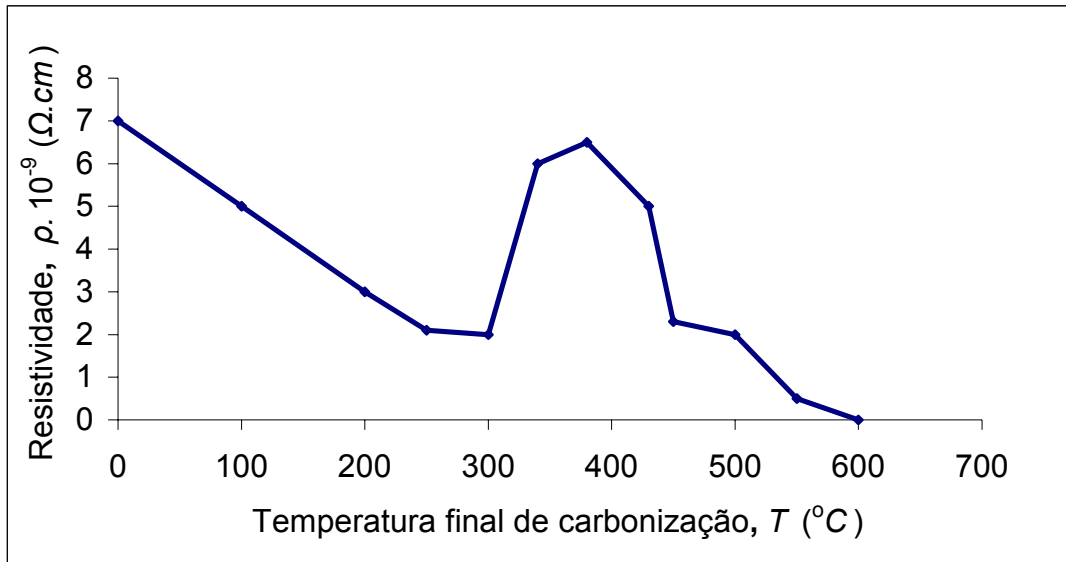


Figura 4 – Variação da resistividade em carvão em função da temperatura final de carbonização, TFC. A partir dos 350°C ocorre uma brusca subida no valor da resistividade atribuída à quebra molecular (ZUBKOVA et al., 2006).

O coque quando aquecido a mais de 500°C torna-se completamente aromático, ou seja, contém pouco ou quase nenhum componente não aromático. A relação  $H/C$  nestes casos fica entre 0,30 a 0,35, o que indica que um entre três átomos de carbono ainda é ligado a um átomo de hidrogênio. A partir dos 700°C até os 800°C se observa o maior desprendimento de hidrogênio quando o material carbonizado começa a se tornar anisotrópico e a taxa  $H/C$  se estabiliza em torno de 0,20 (MARZEC et al., 1994).

Considerando o conhecimento prévio de que na região entre 300°C a 400°C se iniciam as reações de termólise, pode-se admitir que nesta fase ocorram as reações de rearranjo interno que levam à eliminação completa dos compostos não aromáticos. Com as reações, parte do material sofre quebra molecular tornando-se volátil, saindo do sistema. Nesta etapa, o material se expande devido ao aprisionamento dos gases voláteis produzidos internamente e à característica plástica que o material adquire nesta faixa de temperatura, resultando no aumento da resistividade observada.

Atualmente o melhor modelo para explicar a condução elétrica em carvões é o mecanismo de condutividade específica para polímeros. Segundo este modelo, a condutividade pode ser determinada pelo transporte de cargas dentro da molécula através de ligações conjugadas, e entre as moléculas, pela excitação dos elétrons para a banda de condução (ZUBKOVA et al., 2006). Embora a natureza química dos portadores de corrente elétrica em compostos carbonáceos não tenha sido ainda bem explicada, para os compostos aromáticos é amplamente aceito que os elétrons tipo  $\pi$  dos núcleos benzênicos podem ser excitados para a banda de condução deixando um *buraco* no orbital abandonado. O número de elétrons que podem ser excitados à zona de condução a uma dada temperatura, é diretamente proporcional ao tamanho do bloco aromático (MARZEC et al., 1994).

Com relação à aromaticidade, a resistividade do coque mineral através do ajuste em função da temperatura de carbonização final, TFC, usando um método logarítmico, mostra boa linearidade dentro de intervalos específicos (MARZEC et al., 1994), representada pela equação:

$$\ln(\rho) = a + \frac{b}{T} \quad (14)$$

Segundo MARZEC et al. (1994) a quantidade de portadores de corrente,  $N_{cc}$ , em relação à massa unitária de coque,  $N_a$ , é proporcional à condutividade elétrica. O recíproco desta relação expressa a resistividade elétrica, dada pela equação:

$$\rho = \left( \frac{N_a}{N_{cc}} \right) \delta \quad (15)$$

Na Equação (15),  $N_{cc}$  é o número de portadores condutivos (elétrons e *buracos*) existentes na massa unitária de coque,  $N_a$  é o número de átomos na mesma massa unitária e  $\delta$  é um coeficiente relacionado à carga unitária e às mobilidades dos portadores de carga. O valor  $\delta$  em teoria é desconhecido, pois a mobilidade dos portadores de corrente no coque também é desconhecida. Inserindo a Equação (15) na Equação (14) se obtém a dependência entre a condutividade

elétrica adquirida pela ação da temperatura com a quantidade dos portadores de corrente presentes no material da amostra, pela expressão:

$$\frac{N_{cc}}{N_a} = \delta \left[ \exp(-a) \exp\left(-\frac{E}{R^*T}\right) \right] \quad \text{onde} \quad E = bR^* \quad (16)$$

Na Equação (16),  $E$  representa o coeficiente térmico de Arrhenius e a equação como um todo fornece a relação entre a concentração dos portadores de corrente elétrica com a temperatura final de carbonização;  $R^*$  é a constante dos gases perfeitos ( $8,314 \text{ kJ}/(\text{K mol})$ ). A Equação (16) estabelece que um aumento na temperatura final de carbonização de um material carbonáceo implica no acréscimo interno dos portadores da corrente elétrica, conseqüentemente um relativo aumento na condutividade elétrica.

Outro fator estrutural que afeta a condutividade elétrica de materiais carbonáceos é o ordenamento dos núcleos benzênicos tal como acontecem nos antracitos e materiais grafiticos. O tamanho, a espessura e o ordenamento das camadas de núcleos benzênicos podem ser caracterizados pela difração de raios-X e pela microscopia eletrônica. A probabilidade de empilhamento das camadas planas hexagonais caracteriza o grau de grafitação, calculado pela análise de Fourier dos perfis de difração raios-X, mas este fato pode também ser auferido através da magneto-resistência, que consiste na mudança de resistividade induzida pela aplicação de um campo magnético. Quando o campo magnético coincide com a normal da direção predominante dos núcleos benzênicos, o valor absoluto da resistência apresenta um máximo (IWASHITA et al., 1997). Este ordenamento dos núcleos caracteriza bem a anisotropia observada nos materiais grafiticos, a qual apresenta valores diferentes de condutividade (resistência) elétrica de acordo com a direção da corrente elétrica. A anisotropia em coques é pouco observada, o que indica que os planos hexagonais não se encontram empilhados ou ordenados. Segundo Iwashita et al. (1997), materiais carbonáceos do tipo coque mostram uma magneto-resistência negativa e efeito Hall positivo, que pode ser associado a um portador de corrente do tipo *buraco* (positivo) enquanto que nos materiais grafiticos se verifica uma magneto-resistência positiva, indicando a existência de dois tipos de portadores (elétrons e *buracos*).

Outro fator secundário a ser considerado nos materiais carbonáceos, que pode alterar a condutividade elétrica, a exemplo do carvão, é o grau de porosidade nele existente. Entretanto, estudos dos efeitos da temperatura de carbonização sobre a porosidade e área superficial em carvões mostraram que essas propriedades não sofrem alteração significativa antes da temperatura exceder a faixa entre 650°C a 700°C (MARZEC et al., 1994).

## 2.4 Estado da arte

A condutividade elétrica dos hidrocarbonetos é atribuída à presença de anéis aromáticos que contém ligações químicas do tipo  $\pi$  conjugadas, responsáveis pela condução. O valor da condutividade depende da temperatura e do tamanho dos blocos aromáticos (blocos de núcleos benzênicos associados).

Ao contrário dos metais, os hidrocarbonetos apresentam variação negativa da resistividade com o aumento da temperatura. O calor diminui a energia para levar um elétron da banda de valência para a banda de condução. Além disso, com o aquecimento a partir de 340°C, os hidrocarbonetos começam a sofrer quebra nas suas moléculas pela termólise (pirólise, craqueamento térmico), que leva ao desprendimento de substâncias voláteis, ricas em hidrogênio, e ao fenômeno da condensação dos núcleos aromáticos com aumento do tamanho dos blocos aromáticos. Para blocos aromáticos maiores, maiores são as ligações do tipo  $\pi$  conjugadas, portanto, maior é a condutividade elétrica do material.

A condensação dos aromáticos leva à formação de coque assim que a massa molecular atinge valores adequados, que se separam da fração líquida na forma de um sólido vítreo. Parte deste material adere às paredes formando a incrustação. Pelo fato do coque ser um bloco de grande massa molecular e altamente aromático presume-se que tenha maior condutividade que os óleos que a ele deram origem. Por definição, uma maior condutividade elétrica implica em menor resistividade elétrica.

A monitoração da incrustação poderia ser realizada de forma automática e informatizada utilizando um sensor resistivo tipo dois pólos, como mostrado na Figura 5, de construção simples e robusta para suportar as altas temperaturas

encontradas nos processos industriais. Estes sensores são construídos por extensão do polo central e posterior recobrimento feito com quartzo fundido, que possui alto ponto de fusão (BOMBARDELLI et al., 2005b). Outra maneira é optar por velas automotivas com elemento longo e retirar parte da rosca, deixando exposta então a parte recoberta de porcelana.



Figura 5 – Exemplos de sensor resistivo, obtidos por adaptação de velas automotivas.

É difícil medir a resistividade diretamente num sistema, pois a instrumentação deveria ser calibrada em função do fator de forma do sensor. É mais simples medir a resistência ou condutância elétrica obtida entre os dois pólos do eletrodo sensor, que difere do seu correlato apenas por um fator de proporcionalidade gerado pela geometria aplicada ao elemento sensor.

Em um sistema fechado onde a temperatura permanece constante, a leitura da resistência elétrica, independente do valor, terá uma relação direta principalmente com a aromaticidade do fluido, a qual em tese não varia se não existirem quaisquer

reações de pirólise. Assim, pode-se assumir como hipótese que *a variação da resistência elétrica ao longo do tempo representa a velocidade com que as moléculas se agregam, com o conseqüente aumento no tamanho dos blocos dos núcleos benzênicos.*

Isso não representa ainda que esteja ocorrendo incrustação no equipamento. Ao analisar-se a química do processo de formação de coque, se verifica que o processo ocorre numa seqüência: *aromáticos* → *asfaltenos* → *coque*, ou seja, é necessário haver um crescimento dos blocos aromáticos até o ponto onde estes tenham uma conformação de massa molecular suficientemente grande para terem as propriedades dos asfaltenos (substâncias aromáticas sólidas). Somente um crescimento subsequente destes blocos converte-os em algo parecido com coque, que com o envelhecimento tendem a uma cristalização típica da incrustação.

Considerando este fato, percebe-se que a leitura da resistência elétrica, por si só, não representa a incrustação diretamente. A questão torna-se mais crítica nos sistemas abertos. Neles, o teor de aromáticos pode variar também em função da mudança de matéria-prima sendo processada, que é comum no refino de petróleo. Os petróleos de origens diferentes sempre apresentam composição química diferentes, com aromaticidades diferentes.

Em termos de valores absolutos, o valor da resistência elétrica é irrelevante desde que esteja dentro da faixa de precisão do equipamento de leitura, abaixo de 1 *GOhm*, existindo a possibilidade de não ser viável a leitura em muitos pontos do processo, devido às baixas temperaturas e/ou aromaticidades. Nesses casos, a leitura perde o seu significado, pois o problema motivador também deixa de existir.

Nos casos de altas temperaturas, com possibilidades da ocorrência de reações que levam à formação de coque e à incrustação, as leituras iniciais do sensor não possuem nenhum significado quanto ao grau de incrustação, pois são em tese relativas apenas à aromaticidade do fluido.

O fator que torna válida a assertiva da monitoração é a formação da incrustação sobre o sensor, que fisicamente se separa do fluido e adere às paredes como um produto carbonáceo sólido com uma aromaticidade mais elevada quando comparada à aromaticidade do fluido. A incrustação se depositando sobre as paredes, também se depositará sobre o sensor, disponibilizando entre os dois eletrodos, um elemento resistivo mais condutor do que o óleo até então existente.

Quando este fenômeno começa a acontecer, pode-se prever uma relativa estabilidade e tendência no sinal do sensor, de modo que se poderia considerar uma nova hipótese mais aperfeiçoada para este trabalho. Ou seja, *admitir que a deposição do coque sobre o sensor, por possuir uma aromaticidade superior à do fluido, promove uma espécie de blindagem que torna o sensor mais sensível à incrustação e menos sensível à aromaticidade do fluido*. A partir deste momento, as variações de aromaticidade do fluido seriam atenuadas e o sinal apresentaria uma tendência descendente proporcional à velocidade do aumento de condutividade do elemento sólido sobre o sensor. Este aumento seria teoricamente proporcional ao aumento da espessura e ao envelhecimento da camada incrustada.

A formação de uma capa de incrustação separando o sensor do fluido conduz à idéia de que o sinal do sensor representa uma *resistência equivalente* constituída de duas resistências elétricas associadas em paralelo, onde a camada da incrustação, próxima do sensor, tem um valor muitas vezes menor do que a outra por ser mais aromática. Numa associação em paralelo, a resistência equivalente é sempre menor que a menor das resistências da associação. Assim, o valor da *resistência equivalente* tende para o valor da menor resistência da associação, naturalmente, o valor da resistência elétrica relativa à camada incrustada.

Os sensores podem ser construídos dentro uma extensa variedade de geometrias e tamanhos, dependendo da aplicação. Os fatores mais importantes em sua construção devem ser a resistência às altas temperaturas e altas pressões exigidas no processo, facilmente conseguidos neste tipo de componente.

O sensor básico consiste de dois pólos condutores (aço inox) sobre material isolante (porcelana) semelhante ao sensor usado nos ensaios. O tipo mais simples pode ser facilmente obtido através da adequação de uma vela automotiva do tipo quente, com elemento isolante composto por material cerâmico de alta resistência mecânica. Para dutos, entretanto, o modelo mais adequado é o tubular, onde os polos tipo flange são separados por um anel de porcelana e o conjunto é colocado na linha de fluxo, compondo com a incrustação, um resistor tipo radial. Esse tipo de sensor teria teoricamente uma melhor resposta em relação aos efeitos do escoamento do fluido existente no local, mas que pode apresentar maiores problemas mecânicos com relação à vedação, dilatação térmica e isolamento elétrico que precisam ainda precisam ser melhor avaliados.



## 2.5 Tecnologia concorrente

Um estudo elaborado pela Harvest Energy Technology (1998~2000) sugere o emprego de um laser ultrassônico para medir de forma não intrusiva as incrustações de coque em tubulações submetidas a altas temperaturas. Este objetivo seria alcançado com a construção de uma ponta de prova a ser empregada nos testes de simulação. Segundo os relatórios iniciais do projeto, o sucesso do estudo proveria a indústria com o primeiro método *on-line* até aquele momento (2000). Pelas justificativas apresentadas, este tipo de instrumentação possuiria inúmeras aplicações no refino do petróleo e em alguns setores da indústria petroquímica. Inclui aí a monitoração de *visbreakers*, unidades industriais de hidrotreatamentos de derivados de petróleo, unidades de produção de coque pelo método retardado, torres de destilação a vácuo e várias outras aplicações onde a formação do coque apresenta-se como um problema.

Entre as maiores dificuldades descritas nos relatórios encontra-se o fato de que os transdutores ultrassônicos não suportam o contato direto com superfícies aquecidas a altas temperaturas, exigindo a colocação de cerâmica intermediária para isolar o calor. Entretanto, esta prática exige o uso de gel especial para promover a transmissão de energia desde o transdutor até o alvo e até aquele momento não existia gel semelhante capaz de suportar temperaturas superiores a 550°C. Para contornar esse problema foi adotado como solução, o emprego de eletrodos de sacrifício, que sofrem deterioração a cada vez que são usados. Além destes problemas com a temperatura, o sinal obtido consiste de um eco sonoro refletido no interior das tubulações que não é específico para a incrustação do coque, mas a qualquer outro objeto refletor. Este detalhe reduz o campo de aplicações a tubulações simples de grande diâmetro e isentas de qualquer acidente interno tal como os recheios encontrados nas colunas de destilação ou sistemas multitubulares encontrados nos trocadores de calor.

### 3 Materiais e métodos

Neste capítulo será enfocada a metodologia a ser aplicada, assumindo por hipótese que a validade da resistência elétrica como um parâmetro para determinar o avanço da incrustação possa ser estabelecida através da avaliação da sensibilidade e da seletividade do sensor quanto às reações químicas de craqueamento. Também serão descritos os equipamentos, procedimentos e materiais empregados nos testes experimentais.

#### 3.1 Metodologia

Por sensibilidade se entende existir uma relação entre a resistividade elétrica de um material com a concentração de uma das substâncias componentes existentes no material, no caso, a aromaticidade. As variações de resistência elétrica são mais sensíveis com a variação da temperatura, porém, à temperatura constante, se a aromaticidade aumentar, então a resistividade deverá diminuir. Pode-se também relacionar a resistividade com a variação do teor de maltenos,  $H^+$ . Se o teor de maltenos diminuir, a aromaticidade aumenta, e conseqüentemente, a resistividade deverá diminuir. Em resumo, por hipótese as variações da resistividade elétrica do material podem ser associadas a variações de composição do material desde que a temperatura permaneça constante. Segundo Hill (1977) a condutividade é uma propriedade aditiva em função da concentração de portadores, portanto, pode ser usada para monitorar o progresso de uma reação.

Por seletividade entende-se existir uma diferença significativa entre as resistividades do fluido e da incrustação suficientes para permitir uma diferenciação segura entre a aromaticidade de ambos.

Para demonstrar a sensibilidade, com base nos principais fatores de influência: temperatura e aromaticidade, citados na literatura (WIEHE, 1993; MARZEC et al, 1994), pressupõe-se que deva existir uma relação entre a concentração da totalidade de aromáticos presentes na fração de petróleo objeto do ensaio com a sua resistividade, de acordo com a equação:

$$-\left(\frac{dR}{dt}\right)_T \equiv -\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_T \equiv \left(\frac{d(Ar)}{dt}\right)_T \equiv \left(\frac{d(H/C)}{dt}\right)_T \equiv -\left(\frac{dH^+}{dt}\right)_T \quad (17)$$

Na Equação (17),  $R$  é a resistência elétrica (*Ohm*),  $Ar$  representa uma aromaticidade específica medida pela relação  $H/C$ , (relação hidrogênio/carbono, adimensional), e  $t$  é o tempo de reação (*min*). A Equação (17) estabelece que qualquer decréscimo no valor da resistência elétrica ocorrido à temperatura constante pode ser aproximadamente correlacionado a um aumento da aromaticidade do material em análise e vice-versa, que por sua vez pode ser correlacionado com a diminuição dos teores de maltenos presentes no fluido.

Segundo Wiehe (1992, 1993) as reações de craqueamento seguem uma cinética química de 1ª ordem, o que significa dizer que seguem o comportamento segundo a equação:

$$r = \frac{dC_r}{dt} = k(C_r)^n \quad (n = 1) \quad (18)$$

onde  $r$  é a taxa de reação química, pois representa a variação da concentração ao longo do tempo, que depende da temperatura, pressão e composição do sistema sob investigação,  $n$  denota a ordem da reação, que no caso é igual a 1,  $C_r$  é a concentração do reagente ativo,  $k$  é a constante de cinética, a qual varia com a temperatura absoluta do sistema de acordo com a Lei de Arrhenius (HILL, 1977):

$$k = \varphi \exp\left(\frac{-E}{R^*T}\right) \quad (19)$$

Na Equação (19),  $E$  é a energia de ativação aparente para a reação;  $R^*$  é a constante dos gases perfeitos;  $T$  é a temperatura absoluta e  $\varphi$  é um fator pré-exponencial, também chamado de fator de frequência, o qual é assumido como independente da temperatura. A maneira como a taxa de reação varia com as concentrações de seus reagentes e produtos, é indicada pelo estabelecimento da ordem de reação. Escrevendo a Equação (18) de forma mais explícita (HILL, 1977), tem-se a equação:

$$r = kC_1^a C_2^b C_3^c \dots \quad (20)$$

A reação é dita como sendo de ordem  $a$  em relação ao reagente 1, ordem  $b$  em relação ao reagente 2, e assim sucessivamente. Os expoentes  $a$ ,  $b$ , etc., podem ser inteiros ou fracionários, positivos ou negativos, bem como assumir valores nulos. Em muitos casos esses valores podem ser independentes da temperatura, em outros casos, onde dados experimentais foram forçados a um ajuste, estes expoentes podem apresentar-se levemente dependentes da temperatura. A soma de todos os coeficientes constitui a ordem global da reação (HILL, 1977), de acordo com a equação:

$$n = a + b + c + \dots \quad (21)$$

O ajuste dos dados experimentais segundo uma reação de primeira ordem quando  $n$  é igual à unidade (HILL, 1977), se reduz a equação:

$$\ln\left(\frac{C_r}{C_{r0}}\right) = -kt \quad (22)$$

e a função concentração é dada por:

$$C_r = C_{r0} e^{-kt} \quad (23)$$

onde a inclinação da reta obtida representa a grandeza  $k$  e a interceptação da reta no eixo das ordenadas é interpretada como sendo  $\ln(C_{r0})$ , onde  $C_{r0}$  é a concentração inicial do reagente.

Considerando como parâmetro de controle o teor de maltenos,  $H^+$ , a Equação (17) produz uma reta com sua inclinação igual à constante de cinética,  $-k$ , e a interceptação com o eixo das ordenadas igual à concentração inicial,  $H_0^+$ . A reta mostra um decréscimo continuado, correlacionado com a temperatura do teste. Assim, por similaridade é assumido que se existir sensibilidade da resistividade elétrica com a aromaticidade, indiretamente, é válida a expressão:

$$\ln\left(\frac{H^+}{H_0^+}\right) = \ln\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) = -k^*t \quad (24)$$

onde  $\rho$  é a resistividade elétrica, no presente caso, substituída pela resistência elétrica sem nenhum prejuízo no resultado final, e  $k^*$  é a constante de cinética equivalente àquela encontrada na Equação (18). Se existir equivalência, a constante de cinética obtida via resistividade elétrica,  $k^*$ , deverá ser aproximadamente igual a constante de cinética química,  $k$ , obtida pela degradação dos maltenos,  $H^+$ . Do mesmo modo, a energia de ativação obtida pelo primeiro método deverá ser aproximadamente igual ao valor obtido pelo segundo.

Para demonstrar a seletividade, assume-se que o sensor seja sensível à aromaticidade, seja ela da incrustação ou do fluido. Uma vez iniciada a formação de um depósito de coque sobre o sensor, pode-se admitir que a leitura da resistência elétrica,  $R_{eq}$ , é originada pela associação em paralelo de dois resistores virtuais,  $R_f$  e  $R_i$ , respectivamente, para o fluido e a incrustação, como mostra a Figura 6, regida pela equação:

$$\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_f} + \frac{1}{R_i} \quad (25)$$

Numa associação em paralelo, a resistência equivalente é sempre menor que o menor das resistências da associação. Quando existir grande diferença entre os valores das resistências, predomina no cálculo o valor da menor, ou seja, se  $R_f \gg R_i$  então  $R_{eq} \approx R_i$ . A partir do ponto de início da formação da camada incrustada, assume-se por hipótese que ela cria uma blindagem sobre o sensor e que este passa a medir um valor que tende a se aproximar do valor da resistência elétrica apresentada pela incrustação. O declive mais ou menos acentuado da curva pode representar a velocidade do processo de incrustação.

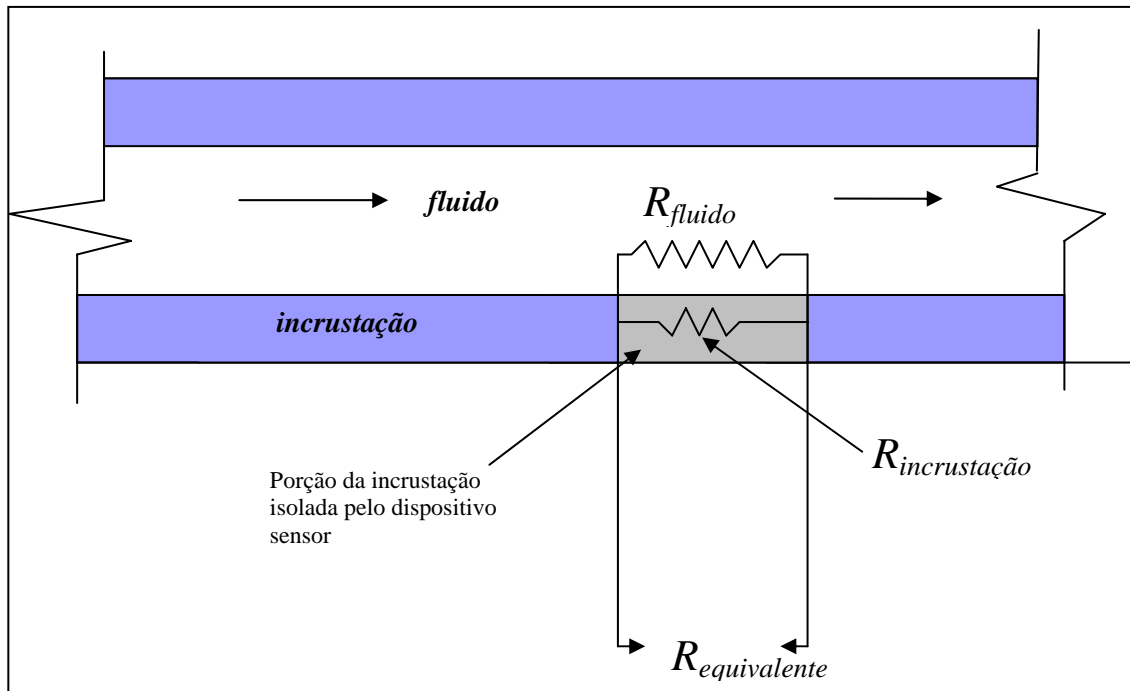


Figura 6 – Diagrama esquemático da relação entre as resistividades do fluido e da incrustação.

### 3.2 Procedimento experimental

Para verificar a sensibilidade foi construído um reator em aço inox AISI-304 com um volume aproximado de  $80 \text{ cm}^3$  provido com aquecimento elétrico controlado por um termopar tipo ferro-constantan. Um sensor semelhante ao mostrado na Figura 5 foi colocada no fundo do reator. Neste reator, várias corridas com porções de uma mesma amostra de óleo pesado extraído da seção de reciclo da destilação a vácuo, homogêneas e em quantidade suficiente para encobrir o sensor foram testadas a temperaturas crescentes com o objetivo de se obter a constante de cinética resistiva,  $k^*$ , e compará-la com a constante de cinética química,  $k$ .

A Figura 7 mostra o esquema da configuração empregada nos ensaios. Após a carga, o reator é fechado e a atmosfera interna é substituída por nitrogênio. O aquecimento é ligado e poucos minutos depois o respiro é aberto para dar vazão aos voláteis formados. Em média foram consumidos cerca de 20 minutos para atingir o patamar de temperatura pré-estipulado. As primeiras bolhas gasosas liberadas ao abrir o registro são decorrentes do alívio da pressão interna e da dilatação gasosa, que cessam rapidamente. Ao atingir o patamar de temperatura, qualquer bolha liberada é sinal da ocorrência de decomposição térmica com produção de voláteis.

Cada ensaio teve uma duração média decrescente em função da temperatura do ensaio. A aquisição dos valores de resistência elétrica foi feita a cada 5 segundos por um multímetro modelo *Fluke 45 - Dual Display Multimeter*, com sensibilidade de  $300\text{ M}\Omega$ , acoplado a um computador pessoal. Ao todo foram realizadas três baterias de ensaios com óleo pesado (gasóleo residual) e uma com resíduo de vácuo (RV). Em cada bateria foram escolhidas temperaturas a partir de  $140^{\circ}\text{C}$  até  $420^{\circ}\text{C}$  aumentando em  $10^{\circ}\text{C}$  a cada experimento, perfazendo um total de 27 corridas com óleo pesado e nove corridas com resíduo de vácuo.

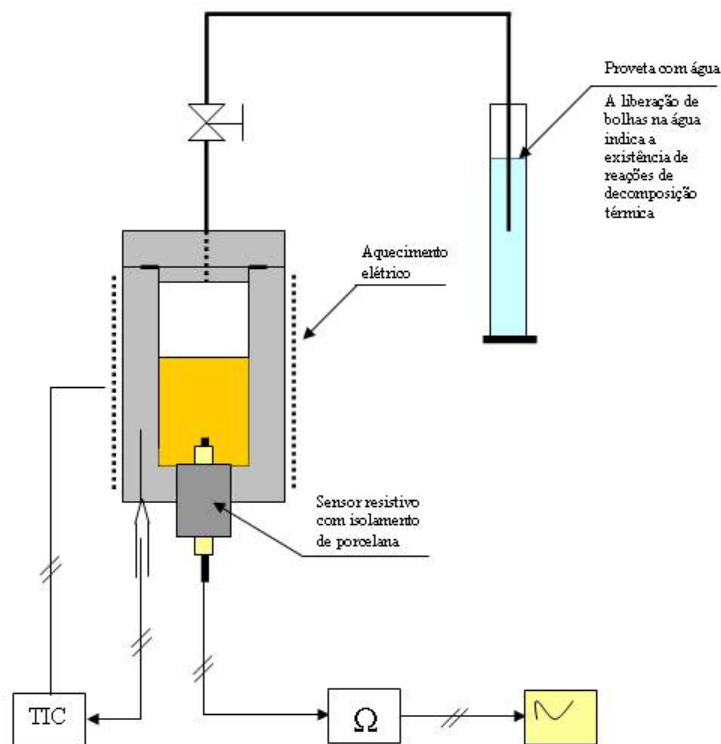


Figura 7 – Diagrama esquemático do equipamento usado nos ensaios de craqueamento para leitura da resistência elétrica no sensor.

Para os testes de seletividade se optou inicialmente por reatores retangulares. Estes reatores foram construídos em porcelana, com os dois eletrodos colocados nos dois lados menores de forma a se ter no final do ensaio uma camada de coque com largura e comprimento bem definidos, onde somente a espessura ficaria dependente da quantidade de óleo usada no ensaio. A constância dimensional facilitaria a análise entre os vários ensaios a serem feitos, pois somente a espessura de coque seria variável. O objetivo principal seria de estabelecer uma

relação quantitativa entre a resistência elétrica com a espessura de coque acumulado, esperando encontrar, como cita Marzec et al. (1994), que compostos mais aromáticos são mais condutivos, e portanto, apresentando menor resistência elétrica.

Com os reatores retangulares foram realizadas duas baterias de ensaios. Uma bateria a 500°C, e outra bateria a 420°C. Resultados pouco satisfatórios nestas baterias de teste impediram a realização de novas corridas. Como alternativa, se optou em confirmar e estabelecer uma ordem de grandeza entre as resistividades média apresentadas pelos óleos e as pelas incrustações através de ensaios em amostras de incrustação empregando-se as mesmas condições térmicas e equipamentos empregados nos ensaios com óleos.

### **3.3 Amostras avaliadas**

Os materiais testados foram dois óleos: gasóleo residual (GOR) e resíduo de vácuo (RV) e duas amostras de incrustação: uma extraída na parte externa do distribuidor de óleo da bandeja de gasóleo residual da torre de vácuo em 2004, mostrada na Figura 8, obtida por ocasião de uma parada de manutenção e a outra, uma incrustação formada no interior da serpentina de um dos fornos de aquecimento da carga da torre de vácuo, mostrada na Figura 9. As quatro amostras foram gentilmente cedidas pela Refinaria Getúlio Vargas da Petrobrás, de Araucária / Pr.

O gasóleo (GOR) é um óleo extraído da torre de destilação numa bandeja posicionada logo acima do ponto de entrada da alimentação da torre. Este óleo pode carregar partículas sólidas devido ao arraste de partículas provocado pela rápida vaporização do óleo ao entrar na torre de vácuo, que acontece logo abaixo da bandeja de coleta, pois esta é a sua função na destilação a vácuo.

O óleo de fundo da torre, também tratado por resíduo de vácuo (RV) é o produto que resta das etapas de destilação e teoricamente carrega todas as impurezas minerais que não foram extraídas no início do refino. A composição predominante é de hidrocarbonetos pesados (asfaltenos e compostos parafínicos pesados) e sua destinação final é servir de alimentação ao processo de desasfaltação. Este último processo consiste de extração com solvente, onde a



parte parafínica ainda existente no resíduo é extraída pela passagem em contracorrente com gás liquefeito de petróleo. O restante compõe uma fração final comercializada como asfalto (matéria-prima destinada à pavimentação de estradas ou óleo combustível para caldeiras). Comparativamente, o GOR é mais nobre que o RV, pois teoricamente é uma fração destilada, enquanto o último é um resíduo, mas por conter possíveis arrastos de partículas sólidas ele é enviado à unidade de desasfaltação, misturado ao RV.

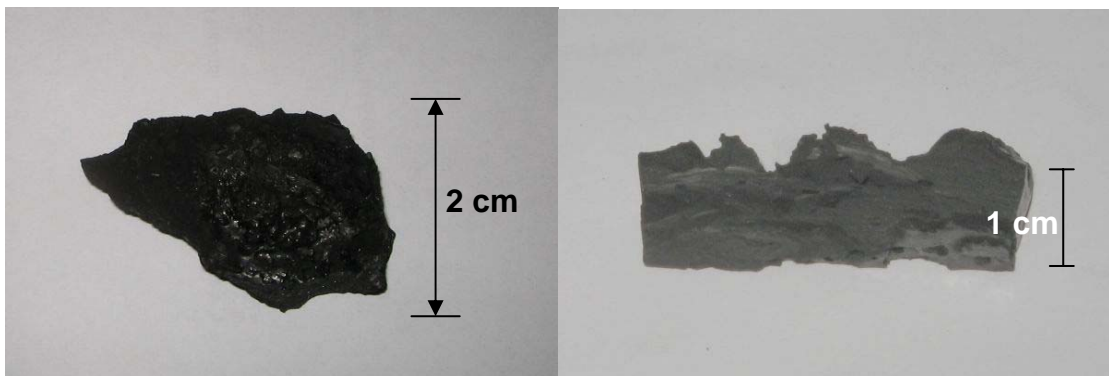


Figura 8 – Amostra de incrustação da região de GOR da torre de destilação a vácuo. a) vista de cima; b) corte transversal ampliado.

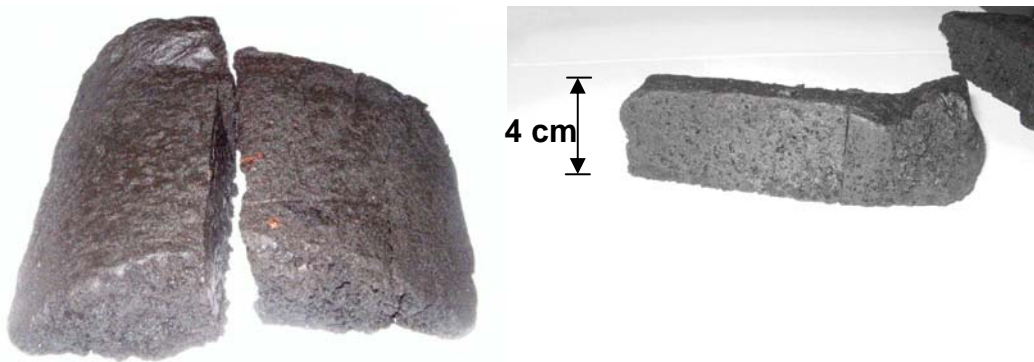


Figura 9 – Amostra de incrustação extraída do forno de aquecimento da alimentação da torre de destilação a vácuo. a) vista da parte externa; b) vista frontal do corte.

A amostra de incrustação extraída do interior da bandeja de gasóleo residual (GOR) foi originada pelas reações de decomposição térmica do óleo durante um período de seis anos de operação contínua. Esta incrustação mostrou-se dura, com aspecto vítreo e apresentou uma resistividade elétrica média aproximada de  $3,0 \text{ MOhm cm}$  quando medida pelo método das quatro pontas a  $25^\circ\text{C}$ .

A amostra extraída do forno de aquecimento da alimentação da torre de destilação mostrou-se mole, bastante porosa, com valores de resistividade elétrica medidos a 25°C muito variados, desde 1,2 *MOhm cm* a 6,0 *MOhm cm*. Uma explicação razoável para este fato está na possível presença de ácidos orgânicos associada a uma pequena presença de umidade que produzem íons condutores que mascaram a verdadeira condutividade do material carbonáceo. Isto é teoricamente possível pelo longo tempo que esta amostra ficou em exposição ao ar ambiente. Esta incrustação, pela sua consistência mole, (corta-se com faca facilmente) aparenta ser formada à baixa temperatura por deposição de asfaltenos, mantendo em seu interior um teor elevado de outras substâncias de natureza diferente dos hidrocarbonetos, ou seja, de resinas e tem um aspecto diferente do coque existente na amostra coletada na bandeja do GOR.

Análises físico-químicas realizadas em amostras do gasóleo mostraram uma composição de 18% no teor de asfaltenos. As análises da incrustação mole (cinzas, umidade e solúveis em tolueno) mostraram um teor médio de 5% de umidade. Da base seca, o material apresentou 8% de solúveis em tolueno e 92% de material considerado como coque (insolúveis em tolueno). Análises de cinzas mostraram que desta fração, uma média de 39% consistia de resíduo mineral. As cinzas se apresentaram mais para argila, de cor de terra avermelhada, do que propriamente cinzas. Quando submetidas à perda ao rubro (800°C), sofreram fusão resultando numa cerâmica de cor esverdeada.

### **3.4 Métodos de manipulação do sinal**

Com a aplicação de um sensor elétrico resistivo para monitorar as variações de aromaticidade numa linha de processo se obtém uma sequência de valores de resistência elétrica  $R_j$  ( $j = 1$  até  $\infty$ ) cujo período  $j$  de tempo é previamente estipulado, podendo ser de alguns minutos, horas ou até dias. Isto é aceito porque o objetivo é monitorar a incrustação, que se mostra como um processo lento e progressivo. Assume-se também que o sinal do sensor é dependente da composição e da temperatura do fluido passante no momento e que em processos industriais a temperatura local tende a permanecer mais ou menos constante. Isto torna viável o

emprego do sensor, mas este sinal pode ainda apresentar muitas oscilações, pois combina a condutividade do óleo com a condutividade de uma possível camada incrustada sobre o sensor, ou seja, o sinal  $R_j = R_{eq}$  da Equação (25) além de outras possíveis fontes de interferências.

O problema consiste em extrair do sinal as informações pertinentes apenas à incrustação quando essa se estabelece, e com elas determinar com relativa precisão alguns parâmetros importantes tais como espessura da incrustação e taxa de crescimento. Percebe-se que o sinal do sensor exige algum grau de manipulação e tratamento melhor que um simples diferencial entre a leitura atual com a leitura anterior. Os métodos para o tratamento do sinal mais adequados são os métodos de estimação pelos mínimos quadrados, que filtra o sinal fornecendo uma média entre os valores coletados.

Considerando um sistema discreto de ajuste por mínimos quadrados para uma função linear do tipo:

$$R_j = y_j + e_j \quad (26)$$

onde

$$y_j = \phi_j^T \theta \quad (27)$$

$$\phi^T = [1, t_j] \quad (28)$$

$$\theta^T = [\alpha, \beta] \quad (29)$$

Na Equação (26)  $R_j$  é tido igual ao sinal verdadeiro  $y_j$  adicionado de um erro aleatório  $e_j$ ; no momento de amostragem  $t_j$ . O conjunto de pontos  $y_j$ , neste caso, é assumido como sendo a reta de ajuste resultado do produto matricial mostrado na Eq. (27), do tipo  $y_j = \alpha + \beta t_j$ , onde  $\alpha$  e  $\beta$  são respectivamente os coeficientes linear e angular obtidos no ajuste, tal que

$$\begin{bmatrix} t_j & \sum_{j=1,i} t_j \\ \sum_{j=1,i} t_j & \sum_{j=1,i} t_j^2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \alpha_j \\ \beta_j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{j=1,i} R_j \\ \sum_{j=1,i} R_j t_j \end{bmatrix} \quad (30)$$

Neste método, os coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  são determinados por cálculo matricial envolvendo o processamento completo de todos os dados até a leitura  $j$  a cada nova leitura adquirida pelo sensor, além do cálculo da inversa da matriz dos coeficientes resultante, como mostra a equação matricial:

$$\theta = [\phi_j \phi_j^T]^{-1} [\phi_j R_j] \quad (31)$$

Os sistemas não dependentes do tempo podem ser avaliados melhor com este método de mínimos quadrados estático ou em bloco, também conhecido pela sigla BLS (do inglês *Block Least Square*). Entretanto, para os sistemas dependentes do tempo, que podem apresentar variações abruptas no sinal, os métodos dinâmicos são mais apropriados (JIANG e ZHANG, 2004). Estes métodos têm a vantagem de apenas corrigir os parâmetros de ajuste a cada nova leitura sem ter que processar todos os dados novamente. O processo envolve as correções das matrizes de coeficientes previamente armazenadas incluindo nelas o novo par de dados adquirido e então determinar a matriz inversa. Concluir com uma multiplicação matricial, como mostra a equação:

$$\begin{bmatrix} \alpha_N \\ \beta_N \end{bmatrix} = \left[ \left( \begin{bmatrix} t_j & \sum_{j=1, N-1} t_j \\ \sum_{j=1, N-1} t_j & \sum_{j=1, N-1} t_j^2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 & t_N \\ t_N & t_N^2 \end{bmatrix} \right) \right]^{-1} \times \left[ \left( \begin{bmatrix} \sum_{j=1, N-1} R_j \\ \sum_{j=1, N-1} R_j t_j \end{bmatrix} \right) + \begin{bmatrix} R_N \\ t_N R_N \end{bmatrix} \right] \quad (32)$$

Entre os métodos chamados dinâmicos, muitas variantes podem ser encontradas na literatura (JIANG e ZHANG, 2004), entre eles o processo clássico que consiste em armazenar as matrizes ou então usar a recursividade para dispensar o cálculo da inversa da matriz dos coeficientes, considerada como um dos gargalos limitantes do aumento da frequência de leitura do sinal. Outros métodos procuram fixar o tamanho da janela de dados manipulados estaticamente ou dinamicamente, descartando automaticamente os dados mais antigos com a chegada dos novos (JIANG e ZHANG, 2004).

Os estimadores pelo método de ajuste pelos mínimos quadrados recursivo, RLS (do inglês: *Recursive Least Square*) são definidos pela equação:

$$\theta_j = \theta_{j-1} + Q_j \phi_j \varepsilon_j \quad (33)$$

onde

$$\varepsilon_j = R_j - \phi_j^T \theta_{j-1} \quad (34)$$

$$Q_j = Q_{j-1} - \frac{Q_{j-1} \phi_j \phi_j^T Q_{j-1}}{1 + \phi_j^T Q_{j-1} \phi_j} \quad (35)$$

A idéia básica atrás do algoritmo RLS é atualizar os parâmetros de ajuste a cada instante  $t_j$  adicionando o termo de correção ao parâmetro anterior. A correção é calculada com base num parâmetro  $Q$  que substitui a inversa da matriz e a leitura  $R_j$ , ambos modificados recursivamente empregando-se a base de dados anterior. Esta reformulação reduz drasticamente o esforço computacional requerido, excluindo inclusive o cálculo da matriz inversa, tornando o algoritmo mais rápido que o processo clássico, fator que o transformou no método mais atrativo entre todos os métodos de estimação *on-line* durante as últimas três décadas (JIANG e ZHANG, 2004).

Para este trabalho, se usou preferencialmente o método dinâmico mais clássico, conforme a Equação (32), requerendo como recursos computacionais memória suficiente para armazenar dois vetores de dados para cada corrida. Um vetor para as  $j$  leituras  $R_j$  do sensor e o outro vetor para o coeficiente angular  $b_j$ , individualizado a cada leitura, que matematicamente pode ser aproximado ao valor da derivada primeira da variação do sinal, e fisicamente é representativo da velocidade de incrustação.

Em resumo, este capítulo apresentou a estratégia a ser adotada para verificar e comprovar se a variação da resistividade elétrica pode ser utilizada como parâmetro representativo da variação em espessura da incrustação. Esta consiste em avaliar o sinal da resistividade durante craqueamentos controlados em laboratório, estabelecer relação entre a resistividade e a massa de coque depositado, avaliar a resistividade do coque, implantar uma simulação capaz de filtrar as influências do óleo e ser mais seletivo à incrustação. Para este último item se optou por um método de ajuste dinâmico dos dados adquiridos pelo sensor.

## 4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão feitas as análises dos resultados experimentais. Inicialmente é verificada a sensibilidade do sensor, seguida pela análise da seletividade, onde se verifica a diferenciação do sinal promovido pela incrustação com o sinal originado pelos óleos. Algumas simulações são desenvolvidas para auxiliar na interpretação dos resultados.

### 4.1 Verificação da sensibilidade

Durante o craqueamento térmico à temperatura constante, assume-se que se houver variação na resistência obtida através do sensor, esta se deve à variação da aromaticidade, que ocorre por causa das reações de craqueamento. Ao adotar um comportamento não linear de 1ª ordem para a variação da resistência elétrica se obtém uma constante tal como aquela das reações químicas que apresentam cinética de 1ª ordem. A obtenção de uma constante com valores da mesma ordem de grandeza que a constante de cinética determinada por via química indicaria que o sensor é adequado e poderia ser aplicado. Como reforço à comprovação, pretende-se também comparar o valor da energia de ativação. A concordância nesse valor tornaria válida a taxa de cinética para uma faixa mais ampla de temperaturas.

Para determinar a sensibilidade optou-se pela comparação da cinética de reação citada por Wiehe (1993) para craqueamentos realizados a 400°C, com a cinética da variação do sinal de resistência elétrica obtida nos ensaios de craqueamento térmico controlado. Foram realizadas quatro séries de craqueamento, a várias temperaturas. O primeiro experimento foi realizado a 340°C e os demais tiveram um incremento de 10°C a cada novo ensaio. Cada série, exceto as duas últimas, foi executada com termopar novo. A substituição foi determinada pelo excesso de manuseio do termopar e às altas temperaturas que “queimavam” o fio na proximidade da parte metálica do sensor. Os resultados colhidos estão mostrados respectivamente para cada série, nas Figuras 10, 11, 12 e 13. Em três séries, o

material consistiu de gasóleo residual (GOR) e na última se usou resíduo de vácuo (RV).

Ao ser ligado o reator, iniciando o aquecimento a partir da temperatura ambiente, o valor da leitura encontrava-se além da sensibilidade do instrumento de medida usado nos testes e citado no item anterior. Mas, tanto o GOR como o RV, por serem materiais carbonosos, apresentam variação negativa de resistividade em relação à temperatura e passam a fornecer leituras a partir de 230°C. Após, com o aumento da temperatura, a resistência elétrica cai abruptamente, como se pode observar nos gráficos das Figuras 10, 11, 12 e 13, pela tendência quase vertical no início de cada sinal.

Após a estabilização da temperatura, seguindo o raciocínio de que a resistência só é alterada pela mudança da aromaticidade, segue-se que se não ocorrer nenhuma reação, o sinal deve se apresentar como uma reta horizontal com relação ao eixo das abscissas. É assumido que qualquer variação do sinal em relação ao tempo de reação representa a variação da aromaticidade como resultado das reações de craqueamento térmico.

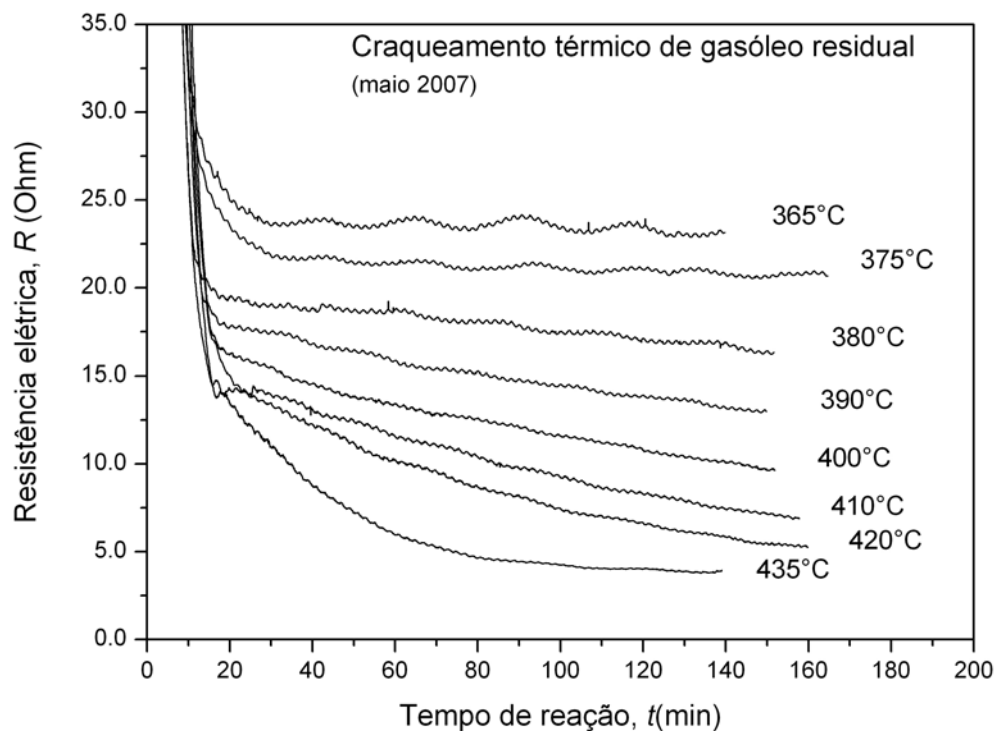


Figura 10 – Resultados experimentais do craqueamento térmico controlado a várias temperaturas em gasóleo residual (1a. bateria).

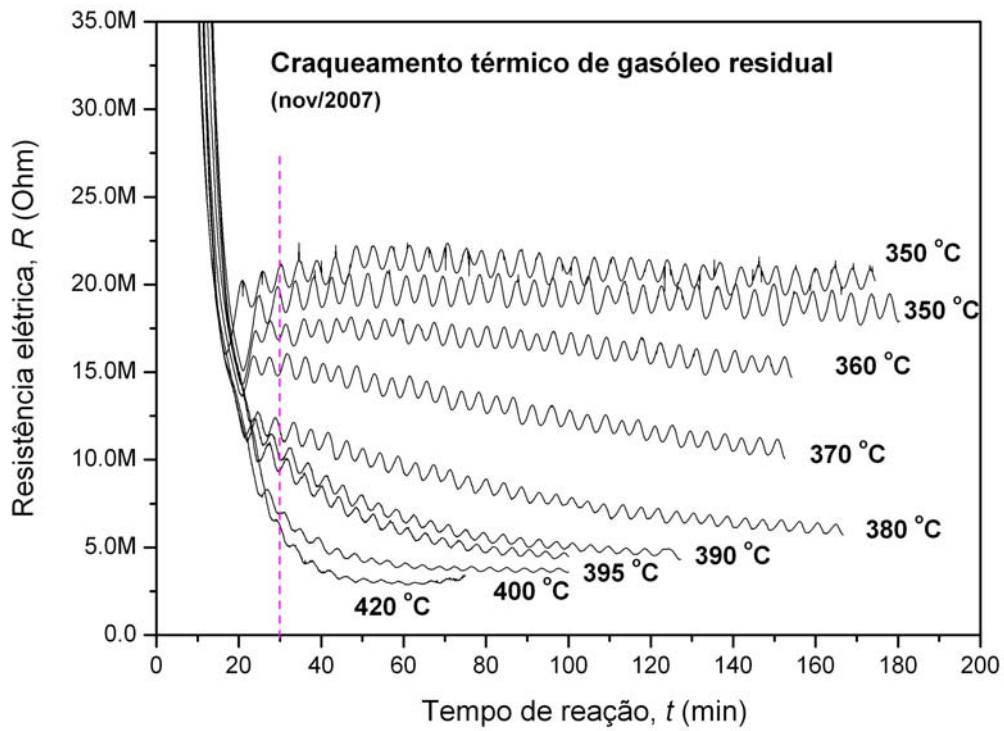


Figura 11 – Resultados experimentais do craqueamento térmico controlado a várias temperaturas em gásóleo residual (2ª. bateria).

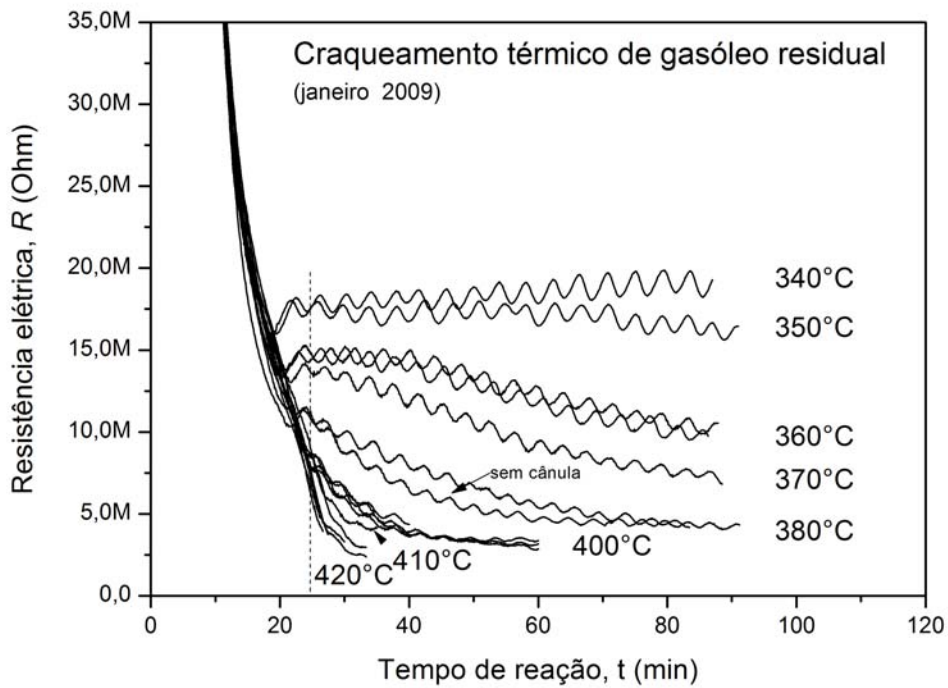


Figura 12 – Resultados experimentais do craqueamento térmico controlado a várias temperaturas em gásóleo residual (3ª. Bateria).



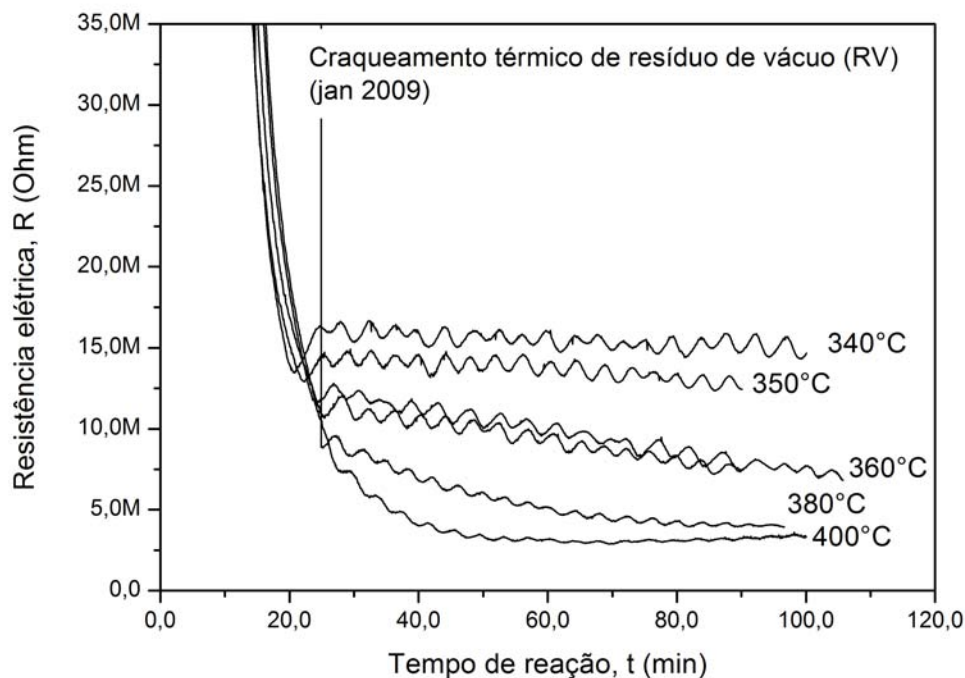


Figura 13 – Resultados experimentais do craqueamento térmico controlado a várias temperaturas em resíduo de vácuo.

Nas Figuras 10, 11, 12 e 13, cada ensaio deu origem a um sinal levemente ondulado. Essa variação representa a onda de calor existente no reator provocada pela ação liga/desliga da resistência de aquecimento, a qual foi acionada dentro de um intervalo de temperatura aproximado de +/- 4 graus. Deve-se também à grande sensibilidade que os materiais carbonáceos possuem em relação à variação de temperatura. Esta variação no sinal, pela sua natureza praticamente constante não deve representar um problema, pois pode ser eliminada nas operações de ajuste e linearização.

Além da leve ondulação observada nos quatro gráficos, outro ponto importante merece atenção. Um aumento progressivo da declividade com aumento da temperatura. Como previsto, nas temperaturas mais próximas do ponto limite de início da decomposição térmica (350°C), os sinais se apresentam praticamente como retas. Com o aumento da temperatura de ensaio, aumenta a declividade do sinal simultaneamente com o aumento da convexidade da curvatura. A aplicação dos métodos de linearização mostra que nas temperaturas mais baixas, as reações são lentas demais para mostrar com nitidez o comportamento de primeira ordem,

mas nas temperaturas maiores fica clara a natureza não linear de primeira ordem apresentada pelo processo.

Na linearização e ajustes foram desprezados os dados referentes aos primeiros 30 minutos de cada ensaio, considerando-se esse o tempo necessário para garantir o estado estacionário de temperatura constante em todo o interior do reator. Nos sinais foram realizados ajustes lineares e ajustes exponenciais de primeira ordem. Para os ensaios à temperaturas mais baixas, o ajuste pode ser feito por qualquer um dos dois métodos sem grandes alterações no resultado final. Já para as temperaturas maiores o ajuste linear mostrou-se inadequado, pois o comportamento é visivelmente não linear e os coeficientes de ajuste obtidos deixam de serem lineares com relação à temperatura. Nestes casos, os ajustes exponenciais de primeira ordem mostraram-se melhores mesmo quando comparados com ajustes de ordem superiores.

Os valores dos coeficientes angulares obtidos no ajuste linear são mostrados na Tabela 1. Dispostos em gráfico em função da temperatura de ensaio, apresentam um incremento linear da variação da resistência com o aumento da temperatura.

Tabela 1 – Valores da variação da resistência em função do tempo (temperatura constante).

Temperatura (°C)	350	350	360	370	380	390	395
$-dR/dt$ (Ohm/min)	7074	7440	19359	40826	51152	72896	81577

O prolongamento da reta até a interseção com o eixo das abscissas fornece graficamente a temperatura teórica do início das reações de termólise. O coeficiente angular de cada curva é usado em termos absolutos, pois o sinal negativo indica que a resistência é descendente com a temperatura, enquanto que no caso do sinal representar a condutância elétrica esse sinal seria positivo. Então, neste caso, importa somente o ângulo, que indica maior ou menor velocidade na formação dos agentes condutores no interior do material em ensaio. A Figura 14 mostra um exemplo usando os coeficientes angulares obtidos na série 2, onde se observa uma boa linearidade até próximo de 390°C. O prolongamento da reta ajustada até o eixo das abscissas aponta uma temperatura aproximada de 347°C para o início da

termólise. A partir de 400°C, os coeficientes deixam de ser lineares com relação à temperatura.

Para os ajustes exponenciais de primeira ordem, cada sinal obtido nos ensaios, ao ser linearizado origina uma reta descendente cuja inclinação é tida como sendo a constante de cinética. Estas constantes são mostradas nas Tabelas 2, 3, 4 e 5, do apêndice 8.1, respectivamente para GOR (2007), GOR (nov 2007), GOR (jan 2009) e RV (jan 2009)

Nos ajustes exponenciais de primeira ordem se observa que após certo tempo de reação ocorre um desvio do comportamento teórico, como mostra a Figura 15, com os dados relativos à segunda série de ensaios. Este desvio é perceptível nas curvas acima de 370°C. O início deste desvio é antecipado com o aumento da temperatura do ensaio, como se pode verificar junto aos sinais relativos às temperaturas de 400°C e 420°C. O ajuste exponencial nestes casos é feito cortando-se parte dos dados de ensaio, procurando-se pelo melhor ajuste. O critério inicial de corte adotado foi por tentativa e erro, procurando-se por um melhor coeficiente de correlação, no entanto existem softwares como o Statistica 8 (STATSOFT, 2008) que realizam esta operação de modo automático com melhores resultados.

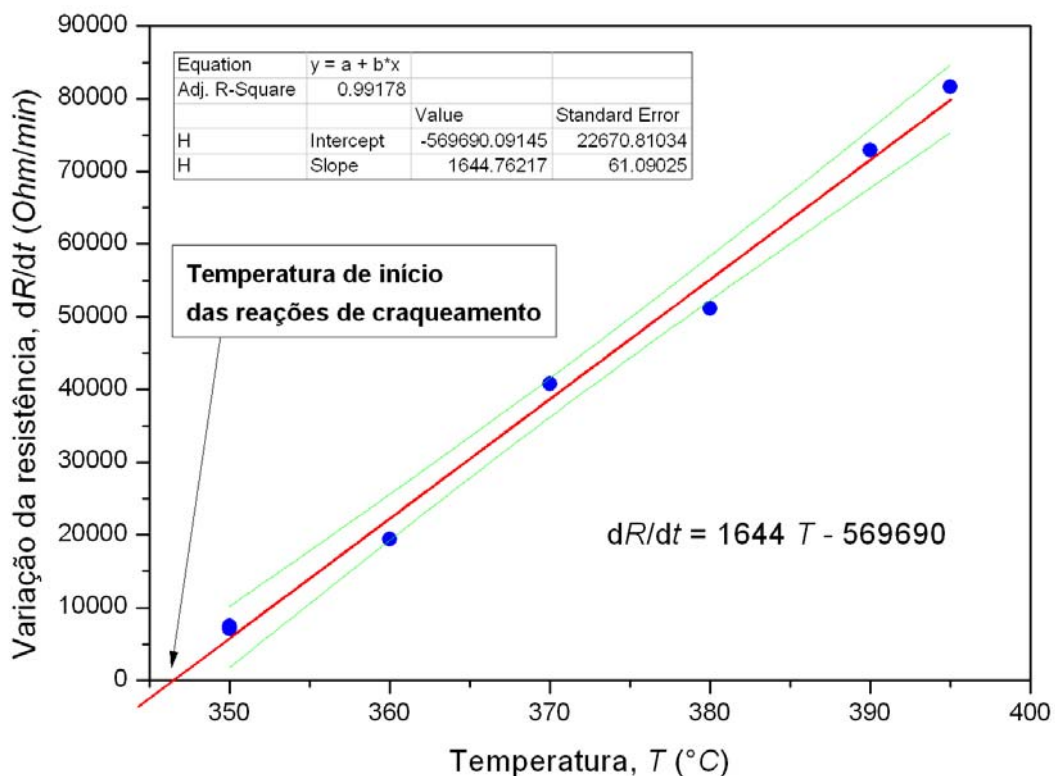


Figura 14 – Variação da resistência em função da temperatura.

O desvio do comportamento verificado nas curvas de resistência elétrica também é verificado nas análises de cinética químicas descritas por Wiehe (1993). Esse desvio no decaimento de primeira ordem o levou à conclusão que a formação de coque ocorre por separação do material sendo coqueado em duas fases líquidas. Uma delas tende a se tornar exclusivamente parafínica e a outra tende para uma composição mais aromática. A separação de fase ocorre pela migração dos componentes aromáticos (basicamente de asfaltenos desestabilizados) da fase óleo, que se torna progressivamente parafínica, para a outra fase líquida de aromaticidade crescente.

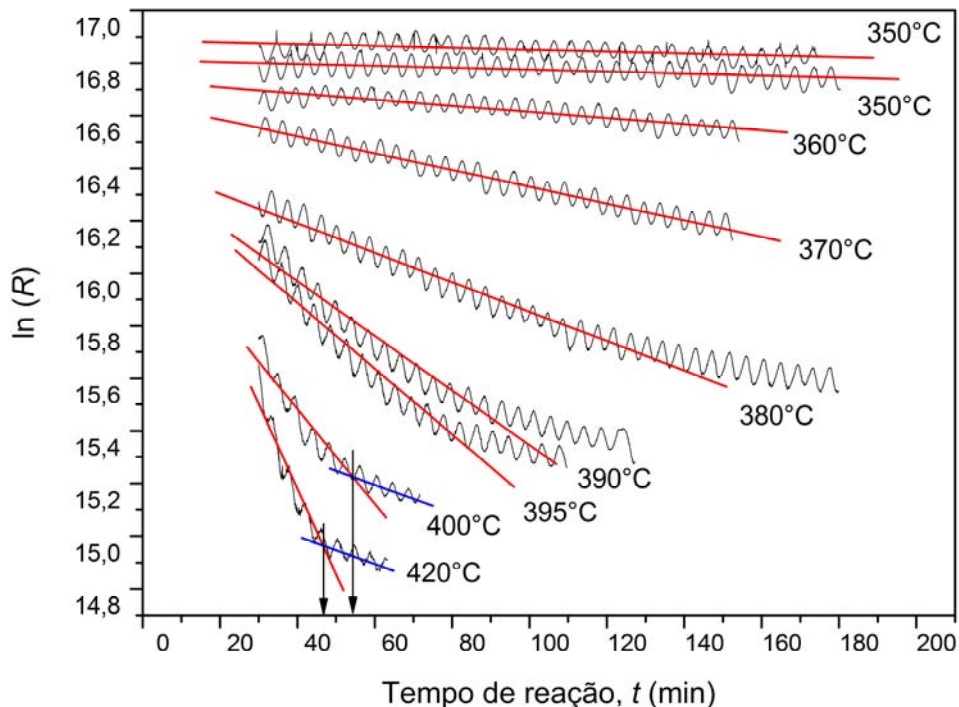


Figura 15 – Linearização exponencial de primeira ordem da série 2.

Durante a termólise das frações de petróleo, a concentração da fração malteno decresce continuamente, enquanto a fração asfalteno pode sofrer até um pequeno aumento. Segundo Mansoori (1997), a fração malteno é a principal responsável em manter a fração asfalteno suspensa em estado coloidal. Com o decréscimo dos maltenos, a concentração relativa dos asfaltenos aumenta até encontrar o ponto de saturação, quando se inicia sua separação como pequenas “bolhas” líquidas (nucleação). A migração das substâncias de alta aromaticidade

para as “bolhas” faz o restante do fluido (fração malteno) passar para uma condição de menor aromaticidade. Enquanto a fração asfalteno se mantiver dissolvida, a fração malteno supre as necessidades de hidrogênio requeridas para as reações de quebra molecular, fazendo as combinações asfalteno-asfalteno menos freqüentes (WIEHE, 1993). Depois da separação de fase, as recombinações asfalteno-asfalteno se tornam mais freqüentes (WIEHE, 1993), causando um rápido crescimento molecular das substâncias aromáticas presentes nas “bolhas” até atingir um ponto onde devido à grande massa molecular, essas substâncias começam a assumir o estado sólido e a se precipitarem como coque. Neste ponto tem início a transição entre o estado elástico e o estado plástico do material carbonoso (ZUBKOVA et al., 2006).

Como os eletrodos são sensíveis a condutividade do fluido, enquanto o coque não se depositar sobre os eletrodos, a ponto de fechar o circuito, a diminuição de aromaticidade é eletricamente percebida por um progressivo aumento no valor de leitura, provocando o desvio do comportamento de uma reação de primeira ordem. Esta particularidade pode ser útil na determinação gráfica do tempo de indução (tempo decorrido entre o início das reações e o aparecimento do coque), pela intersecção da reta originada no ajuste do decaimento de primeira ordem e a reta formada pelo desvio do comportamento, como é mostrada na curva a relativa a 420°C da Figura 15. O desvio nesta curva indica um tempo de indução aproximado de 46 minutos. Para 400°C este tempo fica aproximadamente em 54 minutos.

Estes resultados mantêm boa concordância com os resultados constantes na Figura 16 apresentados por Wiehe (1993), onde aponta um período de 45 minutos para o tempo de indução. A Figura 16 também mostra que a fração malteno vai se consumindo enquanto a termólise prossegue. Simultaneamente, aparece uma fração de voláteis como produto das reações. Também a fração asfalteno é levemente incrementada.

Se a termólise produz também asfaltenos seria de esperar que esta fração tivesse um incremento maior que o apresentado. Entretanto, segundo Wiehe (1993), enquanto não ocorrer separação de fase, tanto os maltenos como os asfaltenos sofrem decomposição térmica resultando somente produtos de menor massa molecular. É assumido que os asfaltenos são muito mais reativos que os maltenos e por esse motivo a concentração dos asfaltenos não cresce, embora a decomposição

dos maltenos produza asfaltenos. Quando inicia a deposição do coque, se verifica simultaneamente um rápido decréscimo da fração asfalteno, o que levou à conclusão que esta é a fração que produz o coque. Este ponto indica o final do período de indução e o início da separação do material em duas fases líquidas distintas.

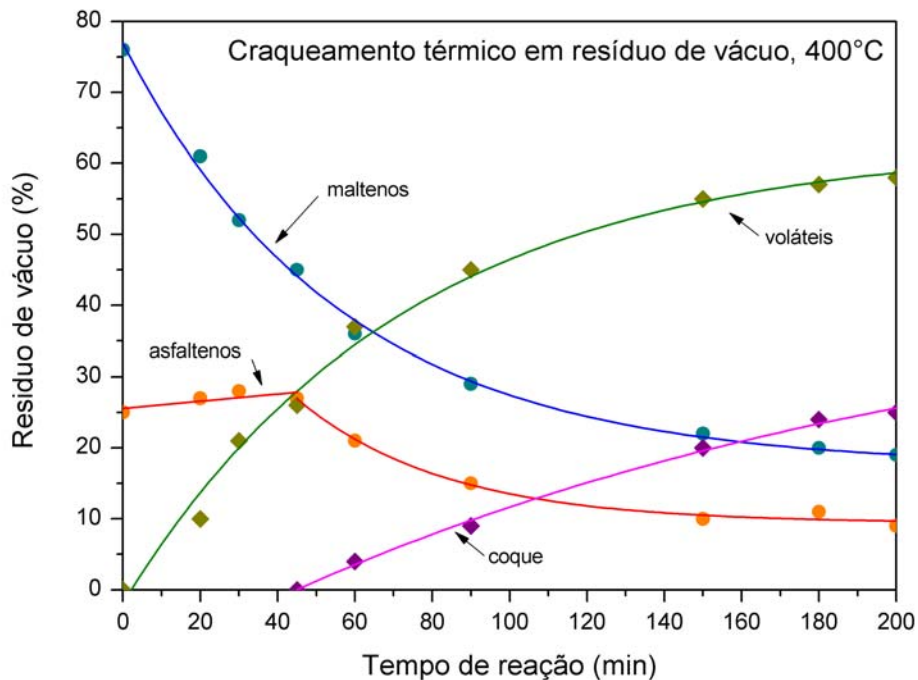


Figura 16 – Craqueamento de resíduo de vácuo a 400°C (WIEHE, 1993).

A análise da sensibilidade compara as cinéticas de ordem elétrica com a cinética de ordem química. A energia de ativação pode ser graficamente determinada através da correlação  $\ln(k)$  versus  $1/T$  (HILL, 1977; SCHABRON et al., 2002) que resulta numa reta descendente onde a inclinação em termos absolutos representa a razão  $E/R^*$ , sendo  $E$  a energia de ativação ( $J/mol$ ) e  $R^*$  a constante dos gases perfeitos ( $8,314 J/(mol K)$ ).

Os valores das constantes de cinética de todas as séries são mostrados na Figura 17. Percebe-se que cada série resultou numa curva deslocada em relação às demais, mas com inclinações muito próximas entre si. Este deslocamento pode ser causado porque cada série de ensaios foi realizada com termopares diferentes, sem previa calibração, resultando em erro experimental por deslocamento de temperatura. As duas últimas séries usaram o mesmo termopar e apresentaram a

mesma inclinação, com curvas praticamente sobrepostas. Isto demonstra que tanto GOR como RV apresentam o mesmo comportamento frente às reações de craqueamento.

Outro ponto que se mostra especial ocorre próximo do ponto considerado de início das reações térmicas, ou seja, entre 340°C e 360°C. Nesta faixa de temperaturas quando os sinais são linearizados (ajuste linear ou exponencial de 1ª ordem) se apresentam como retas quase horizontais ou levemente descendentes. Em alguns casos a inclinação se mostrou levemente ascendente.

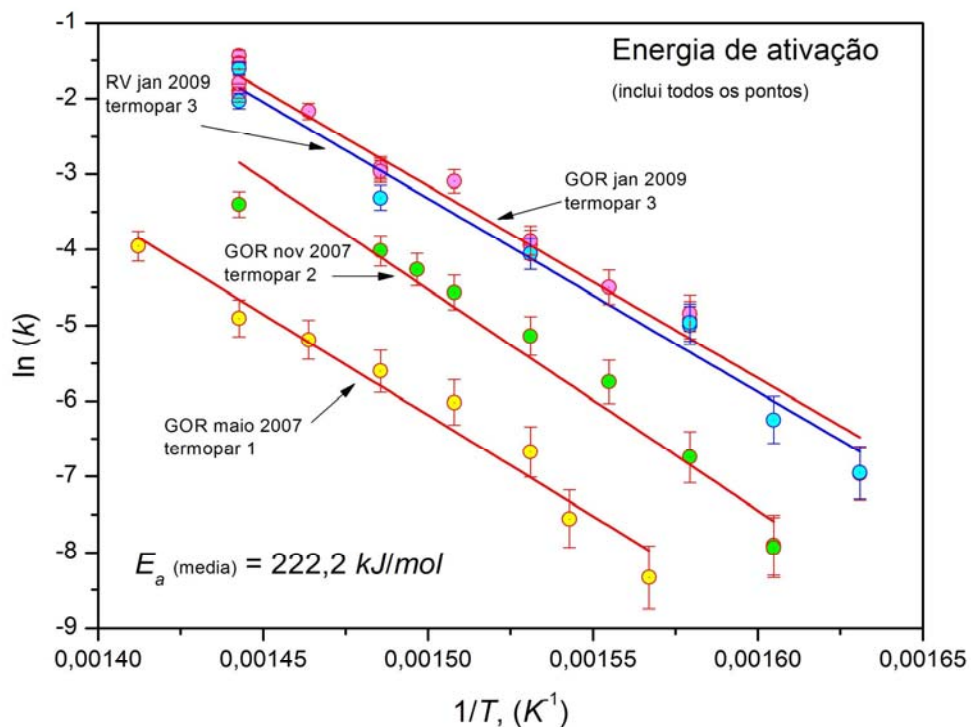


Figura 17 – Determinação gráfica da energia de ativação (séries separadas, todos os pontos).

Em todos os casos, embora o comportamento seja horizontal como o esperado, os ajustes não apresentam um coeficiente de correlação muito bom e os sinais se apresentam com uma oscilação secundária de freqüência menor que aquela do efeito liga/desliga da resistência de aquecimento do reator. Por essa instabilidade, se optou pela retirada dos pontos relativos a essa faixa de temperatura resultando no gráfico da Figura 17. Com a retirada destes pontos se observa um paralelismo um pouco melhor entre as quatro séries de ensaios, como mostra a Figura 18.



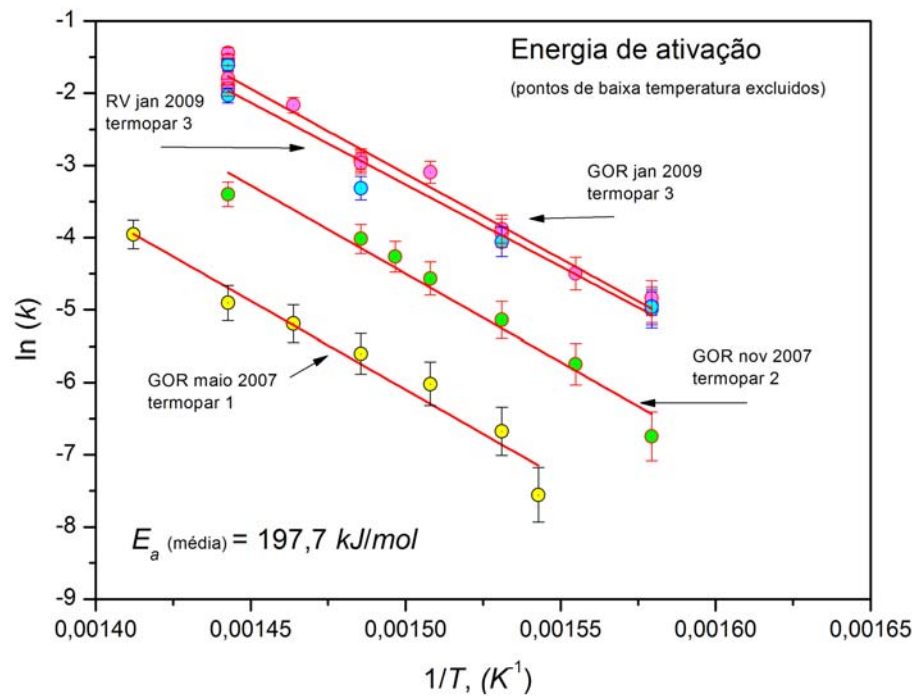


Figura 18 – Determinação gráfica da energia de ativação (séries separadas, pontos de baixa correlação retirados).

Se admitida a existência de um erro de deslocamento de temperatura, pode-se esperar que a reta verdadeira encontra-se dentro de uma faixa limitada pelas linhas pontilhadas mostradas na Figura 19 que considera todos os ensaios. Promovendo-se um reajuste por deslocamento da temperatura com base na reta média chega-se ao gráfico na Figura 20, a qual indica uma energia de ativação da ordem de 195 kJ/mol. Os resultados máximos e mínimos da energia de ativação em todas as situações ficaram entre 180 kJ/mol e 222 kJ/mol, valores coerentes com Del Bianco et al. (1993), que cita valores entre 174 a 268 kJ/mol, para craqueamentos de materiais semelhantes. Estes valores são coerentes também com valores apresentados por outros autores (KRISHNA et al., 1988; XIAO et al., 2002).

Em experimentos com resíduo de vácuo a 400°C, Wiehe (1993) apresentou para uma fração constituída somente de maltenos, uma constante de cinética de primeira ordem no valor de 0,0013 min<sup>-1</sup> e 0,026 min<sup>-1</sup> para uma fração somente de asfaltenos. Nos experimentos aqui descritos, mas com um óleo integral (GOR) a mesma temperatura, sem a separação entre maltenos e asfaltenos, foi encontrado um valor entre 0,0160 min<sup>-1</sup> a 0,0040 min<sup>-1</sup> conforme mostra a Figura 20. Tanto o



gasóleo como o resíduo de vácuo podem apresentar variações nas suas composições.

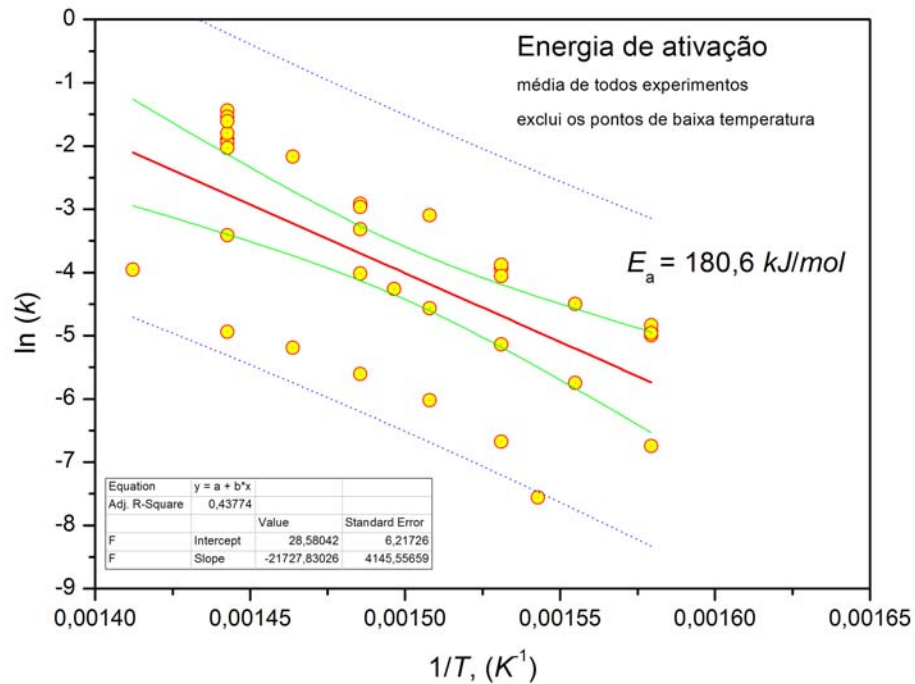


Figura 19 – Determinação gráfica da energia de ativação (todas as séries, com pontos de baixa correlação excluídos).

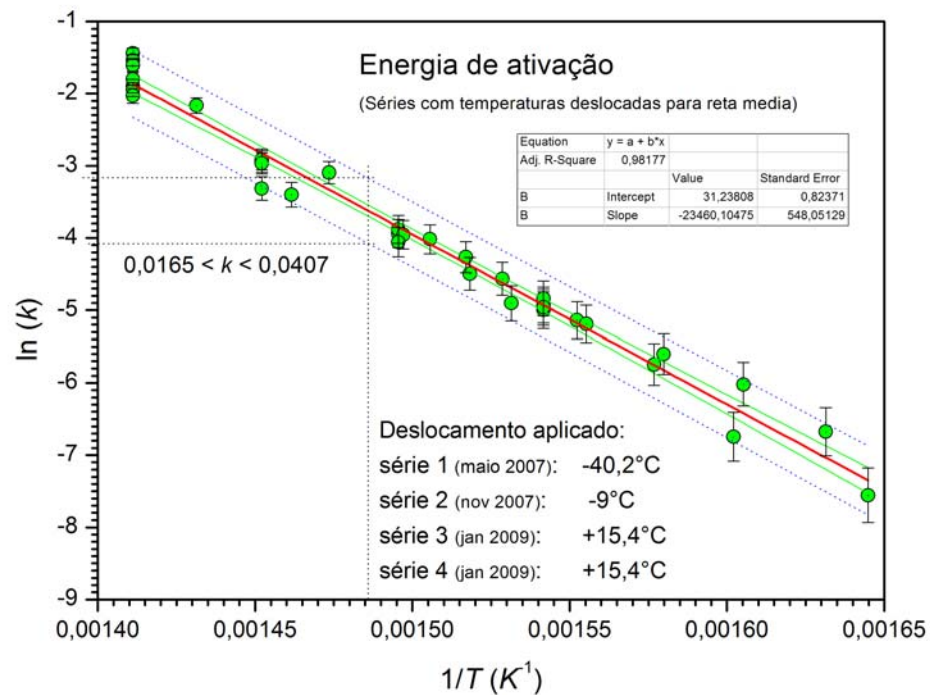


Figura 20 – Determinação gráfica da energia de ativação (temperaturas ajustadas por deslocamento).

Assim, o valor encontrado no presente trabalho experimental pode ser considerado dentro da mesma ordem de magnitude, sugerindo que a condutividade ou a resistividade possa ser usada em substituição aos métodos químicos com relativa precisão, pois apresentam cinéticas relativamente idênticas.

#### **4.2 Verificação da seletividade**

Para determinar a seletividade, foram realizados vários ensaios. Primeiramente optou-se em produzir um crescimento de incrustação sobre o sensor no interior do reator, simultaneamente com os ensaios usados na determinação da sensibilidade. Este método se mostrou inadequado, pois a maior parte do coque formado permanece na forma de grânulos soltos imersos em maltenos residuais que possuem elevada constante dielétrica, apresentando no final uma resistividade muitas vezes maior que a resistividade inicial.

Outro teste foi idealizado seguindo um método de Carbono Conradson (ASTM D189-87) modificado, usando-se reatores retangulares de porcelana dotados de eletrodos metálicos nos dois lados menores para obter uma camada de carbono condutora no fundo do reator, caracterizando um resistor retangular com espessura mais ou menos regular em função da quantidade de óleo processada. Para obter camadas progressivas de coque, vários ensaios de termólise seqüenciais foram feitos a 420°C e a 500°C com frações da mesma amostra usada nos ensaios de sensibilidade, mas em dois modos distintos:

No primeiro modo, usaram-se os reatores retangulares abertos, construídos em porcelana e dotados de eletrodos de aço inox nos lados menores do retângulo, expondo o material ao ar atmosférico. Os resultados não foram satisfatórios pela excessiva formação de bolhas, e por isso foram desprezados. Quando o material se aproxima da mudança de fase de líquido para sólido, começa a formar bolhas que levantam o material, que assume uma configuração esponjosa extremamente irregular com bolhas muito grandes, gerando muita instabilidade no sinal. No final da reação o coque formado se apresenta como um amontoado de grãos soltos desconectados entre si, numa estrutura muito diferente daquela apresentada pelas incrustações.

No segundo modo, optou-se por reatores semi-fechados com atmosfera inicial substituída por nitrogênio. Os reatores foram os mesmos usados nos testes descritos no parágrafo anterior, porém tampados com uma placa de porcelana antes de serem aquecidos. As corridas neste último modo apresentaram melhores resultados. A 500°C as reações ocorrem rapidamente deixando ao final uma quantidade de coque em torno de 50%. A temperatura de 500°C foi escolhida para rapidamente se conseguir uma camada significativa de coque e com ela ensaiar o comportamento elétrico do conjunto coque-fluido.

Os resultados da termólise a 500°C no segundo modo são mostrados na Figura 21. O desvio do comportamento das reações de primeira ordem se observa com detalhes na curva [1] do gráfico, a partir do ponto *a*. Ao precipitar, o coque deixa o fluido menos aromático fazendo a resistividade resultante tornar-se maior. Após volatilizar quase todo o material líquido, o coque em grânulos atinge a fase plástica com o início da formação de bolhas e pela continuação da liberação de voláteis no ponto *b*. Teoricamente, a partir deste ponto o material tenderia a manter constante a sua condutividade, entretanto, a resistividade oscila em função da quantidade de bolhas formadas e o inchamento da camada resultante (BOMBARDELLI et al., 2008).

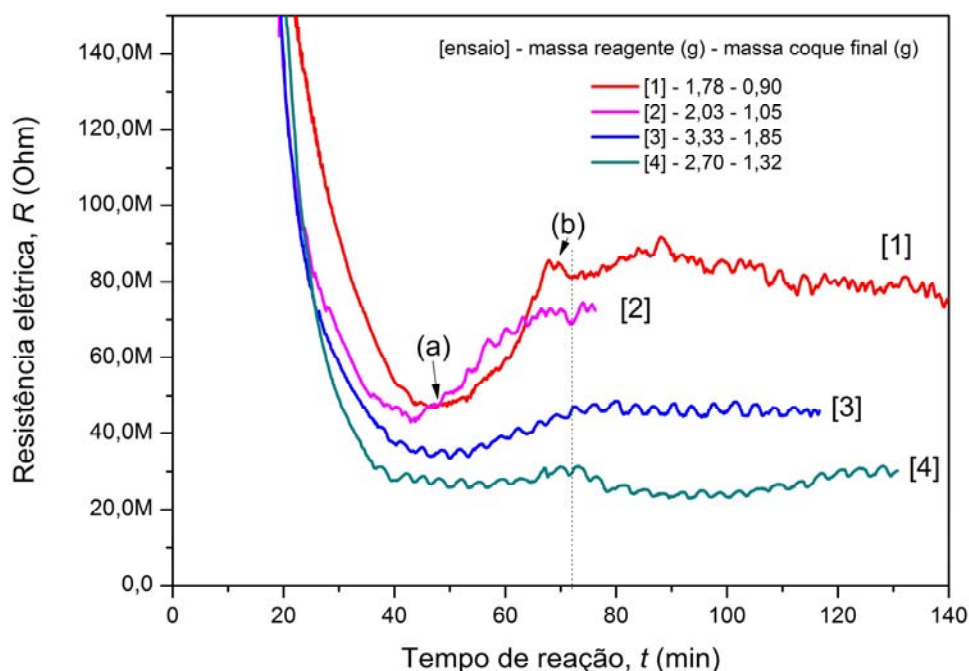


Figura 21 – Craqueamento de óleo em reatores retangulares fechados, a 500°C

O incremento da resistência elétrica neste processo está em acordo com o comportamento descrito por Zubkova et al. (2006). A partir do ponto a , o coque tem sua resistividade elétrica aumentada. Pode-se admitir por hipótese que no início dessa fase começam a existir as duas fases líquidas bem distintas como prevê Wiehe (1993). Uma fase formada em sua maior parte por maltenos cuja concentração aumenta com a continuidade da separação de fases e a outra, uma fase formada por compostos altamente aromáticos que começam a se agregar entre si dando origem no final aos grãos de coque, e por isso, eletricamente mais condutora que a fase malteno.

Esta configuração de duas fases líquidas misturadas adquire a conformação de uma associação de resistências elementares em série. Numa associação desse tipo, o valor da resistência equivalente é sempre maior que a maior resistência individual da série, tendendo para o valor da fase malteno, altamente dielétrica. Enquanto a separação de fase acontece, o valor da resistência elétrica entre os dois eletrodos aumenta até a reação atingir o seu final, quando se obtém um conjunto de grãos de coque soltos e imersos em óleos (BOMBARDELLI et al., 2008). Neste ponto (ponto b) ocorre a estabilização do sinal elétrico, porém muito acima dos valores mostrados pelas incrustações verdadeiras.

Nos demais ensaios, foram usados em cada um deles uma pequena quantidade de amostra do mesmo material, adicionado sobre o material anterior já craqueado. As quantidades usadas são mostradas nas legendas das Figuras 21 e 22.

Com as sucessivas adições de amostra em cada corrida da seqüência, a resistência tende a patamares cada vez menores, porém o curto espaço de tempo das reações não é suficiente para promover a cristalização dos grânulos, tal como se apresenta nas incrustações reais que aparecem nas operações industriais de longa duração. Estes experimentos mostram que a tendência é de resistência decrescente e que uma seqüência infinita de craqueamentos poderia levar aos valores mais baixos, tanto pelo aumento da espessura como pelo envelhecimento e cristalização (BOMBARDELLI et al., 2008).

A Figura 22 mostra as corridas a 420°C realizadas sobre a camada de coque resultante dos ensaios a 500°C. A curva [1] nesta figura mostra a leitura da resistência elétrica a 420°C do material processado a 500°C sem qualquer adição de

fluido. Esta corrida foi efetuada com o objetivo de formar uma idéia da resistência do material na temperatura de ensaio. Observou-se uma relativa estabilidade em torno de  $200\text{M}\Omega$ , valor maior já esperado pela menor temperatura. Com as novas adições de material a cada nova corrida, o comportamento se assemelhou ao observado nos ensaios anteriores a  $500^\circ\text{C}$ , mas com uma cinética mais suave e uma escala maior nos valores das leituras. Assim como na Figura 21, as curvas das consecutivas adições também mostraram patamares descendentes como tendência.

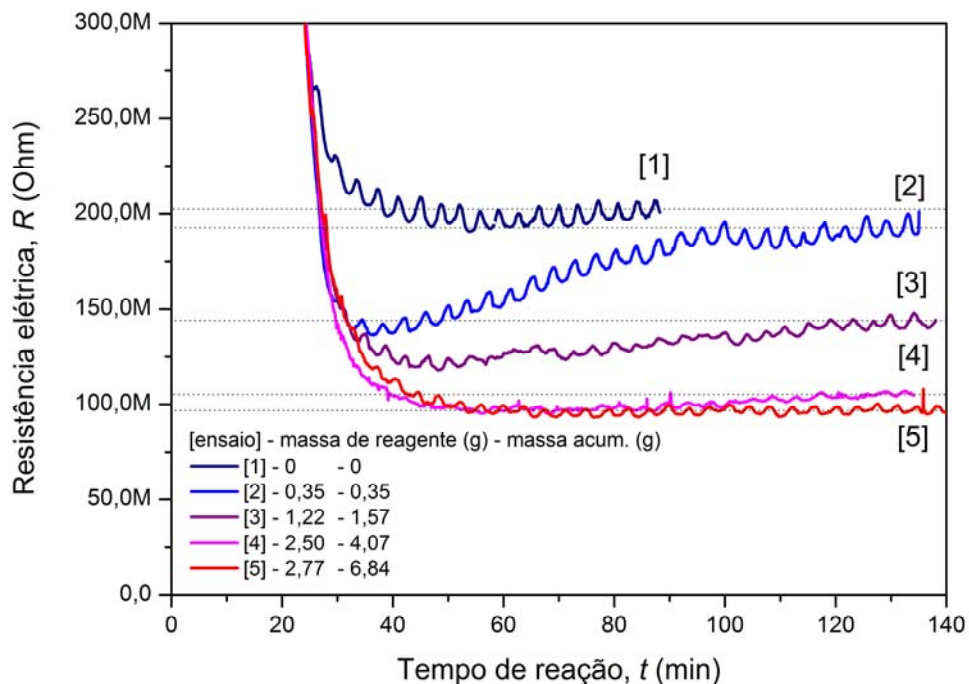


Figura 22 – Craqueamento de óleo em reatores retangulares fechados, a  $420^\circ\text{C}$

Este procedimento experimental de construção de uma camada de coque sobre outra também se mostrou inadequado, pois o coque assim obtido se apresenta em grânulos soltos dispersos e desconexos entre si com uma resistividade aparente muito mais alta que a do fluido que o gerou, contradizendo a expectativa de encontrar-se uma resistividade menor com o aumento da aromaticidade (BOMBARDELLI et al., 2008). Como se pode perceber nos gráficos das Figuras 23 e 24, o aumento progressivo da massa colocado no interior de uma cuba retangular se reflete por um aumento proporcional em espessura do material,

que deveria se refletir por sua vez numa variação na resistência elétrica seguindo a curva de uma hipérbole eqüilátera (BOMBARDELLI et al., 2008).

Por definição, o valor da resistência elétrica num material é diretamente proporcional à resistividade elétrica do material e ao comprimento do condutor e inversamente proporcional à área da secção transversal do condutor. Uma vez que uma das dimensões da área é fixa, qualquer variação de massa implica no aumento de uma única dimensão: a espessura. Ao dobrar o valor da espessura, a resistência elétrica deve cair à metade do seu valor. Ou seja, o valor da resistência deve ser inversamente proporcional à espessura.

Tomando por base, os experimentos realizados a  $500^{\circ}\text{C}$ , onde o produto final consistiu apenas de coque, com massa variando desde  $0,9\text{g}$  para a primeira camada até  $5,12\text{g}$  para a última, se verificou uma variação quase linear descendente indicando uma resistência elétrica final da ordem de  $30\text{M}\Omega$ , contrariando a expectativa da hipérbole que deveria apresentar uma resistência da ordem de  $14\text{M}\Omega$ .

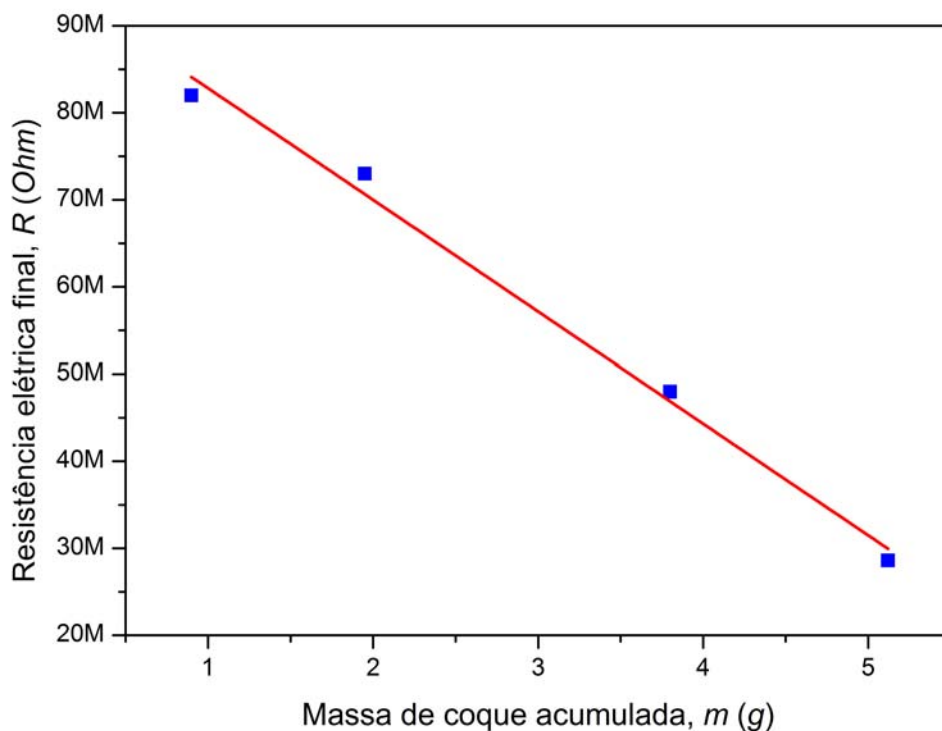


Figura 23 – Pontos coletados na Figura 21 relativamente ao tempo de  $72\text{ min}$ , estimado graficamente como término das reações.

Na Figura 24 a curvatura se apresentou mais semelhante à hipérbole. Nesta série, as condições de craqueamento foram mais brandas e não produziram somente coque no final. A maior parte do material adicionado chegou ao final apresentando uma configuração interna mais rica em coque que a inicial. Entretanto, pela análise dos valores de resistência elétrica, esta série também não apresentou o comportamento da hipérbole.

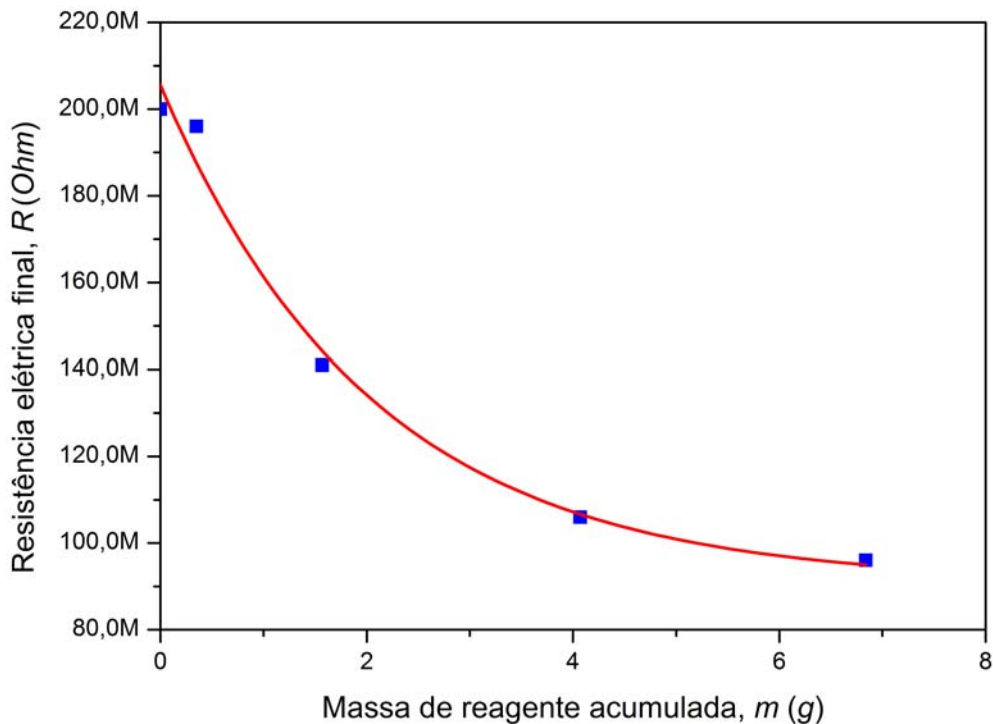


Figura 24 – Pontos coletados na Figura 22 de cada ensaio relativamente ao tempo de ensaio de 140min.

A extensão do craqueamento além da variação da espessura deveria ainda acumular o envelhecimento da incrustação puxando os valores da resistência elétrica mais para baixo. Mas os resultados nesses experimentos indicam que a extensão do craqueamento, ao contrário, provoca cada vez mais rupturas elétricas nos grânulos de coque, deixando-os menos condutores. Ou seja, à medida que ocorre a separação de fase e a formação dos grânulos de coque, a outra fase torna-se cada vez mais parafínica e menos condutora, mantendo os grânulos de coque dispersos em seu meio. Esta configuração elétrica assume o comportamento de

uma associação em série, onde quem predomina em valor é o componente de maior resistividade que no caso é o óleo que resta entre os grânulos, isolando eletricamente os grânulos um do outro. Ou seja, a melhor explicação para esse comportamento não esperado é dada pela isolação elétrica produzida pelos óleos saturados não voláteis que cobrem os grânulos de coque ao final da reação, deixando os grânulos eletricamente desconectados entre si, gerando assim uma resistência aparente extremamente alta.

Se a deposição do coque ocorre em algum ponto do processo, a incrustação se forma pela influência de outros fatores (tais como a retirada da fração óleo de alta resistividade) para promover a sua cimentação numa estrutura cristalina capaz de mantê-lo fixado para apresentar-se como uma incrustação com todas as suas propriedades condutoras.

Para relacionar o sinal com a espessura da camada incrustada, os ensaios se mostraram inadequados. Pelas dificuldades encontradas nas tentativas de obtenção de uma incrustação por craqueamento, se resolveu pelo uso de incrustações verdadeiras disponíveis para substituir uma suposta incrustação e assim avaliar os seus efeitos durante o craqueamento do óleo. Ambas as incrustações disponíveis apresentavam leituras a frio de sua resistência elétrica, enquanto que os óleos só permitem essa leitura acima dos 230°C. Este detalhe mostra claramente que as incrustações são mais condutoras que os óleos que deram origem a elas.

Para eliminar as dúvidas, procedeu-se inicialmente a leitura da resistência, na temperatura de 300°C, em dois óleos pesados: resíduo de vácuo e óleo de reciclo da torre de destilação a vácuo, e depois, em dois tipos de incrustação: coque retirado do anel de distribuição do óleo de reciclo em torre de vácuo (ver Figura 8) e coque retirado do interior de tubulação em fornalha de aquecimento da alimentação da destilação a vácuo (ver Figura 9).

O critério da escolha dessa temperatura foi porque ela encontra-se abaixo do patamar onde começam as reações de termólise, que poderiam alterar o valor e encontra-se suficientemente alta para que as leituras de resistência caiam dentro da faixa de sensibilidade do instrumento adotado. Em ambos os óleos ensaiados a 300°C as leituras apresentaram valores entre 150 *MOhm* a 220 *MOhm*. Entre os coques, aquele retirado do anel de recirculação se apresentou com uma



consistência muito rígida e em pedaços pequenos que não puderam ser bem acondicionados na cubeta, prejudicando a leitura. Leituras diretas feitas neste coque à temperatura ambiente revelaram valores de resistência entre 3 a 5  $MOhm$ , que diminuiriam se fossem feitas na temperatura do ensaio. O coque extraído das fornalhas apresentou-se mais mole e pôde ser bem acondicionado na cubeta através de uma leve compactação manual. Entretanto, esta compactação teve efeitos sobre as respectivas leituras, modificando um pouco os valores da resistividade real. Os valores assim obtidos a  $300^{\circ}C$  apresentaram uma resistência elétrica sobre o sensor entre 40  $kOhm$  e 900 $kOhm$ . Como se pode observar pela análise destes últimos resultados, existe uma grande diferença entre as respectivas resistividades do fluido e da incrustação, numa razão  $R_f/R_i$  média de aproximadamente 400:1.

Para os ensaios subsequentes, a incrustação da torre por ser muito dura e pela pouca quantidade disponível não pôde ser experimentada. A incrustação escolhida foi aquela do forno (ver Figura 9) que se mostrou mole e em quantidade suficiente para os vários ensaios. Nos craqueamentos, o ideal seria encobrir os eletrodos com capas de espessuras predefinidas e com isso determinar também a influência da espessura da incrustação no processo. Entretanto, devido à natureza quebradiça da incrustação disponível, esse detalhe teve de ser postergado às pesquisas futuras.

O método adotado foi encobrir os eletrodos do sensor com uma capa de incrustação de espessura aleatória relativamente estável e proceder aos craqueamentos subsequentes sobre ela, os quais foram feitos em séries de até três corridas tipo uma sobre a outra.

Inicialmente se procedeu ao craqueamento com a incrustação somente. As temperaturas escolhidas foram de  $380^{\circ}C$  e  $400^{\circ}C$ . O craqueamento em ambas as temperaturas mostrou que essa incrustação formou-se a temperaturas mais baixas do que a usada nos testes, haja vista que apresentou um forte desprendimento gasoso iniciado em temperaturas um pouco acima de  $100^{\circ}C$  que indica conter hidrocarbonetos mais leves adsorvidos nela além de provável umidade. A presença da umidade é devido ao fato dessa incrustação ter permanecido muito tempo exposta ao ar ambiente, pois a amostra já estava disponível para os ensaios desde 2005.

O resultado do craqueamento a 400°C pode ser visto na Figura 25. Foram dois ensaios indicados pelas curvas [1] e [2]. Nela, percebe-se na fase inicial uma grande variação do sinal que inicia com uma resistência da ordem de 2M $\Omega$  e decresce para uma faixa de 11k $\Omega$  pelo aquecimento. Esta baixa condutividade pode ser explicada pela presença de ácidos na amostra, naturalmente presente nas resinas ou serem formados por oxidação devido à exposição prolongada ao ar. Após essa descida, tem início uma segunda fase com subida do sinal e instabilidade. Neste ponto inicia o desprendimento gasoso que expulsa da incrustação as substâncias ácidas e ionizadas fazendo o sinal subir. O forte desprendimento gasoso forma bolhas que descolam ou movimentam a incrustação do contato com o sensor promovendo a instabilidade na leitura.

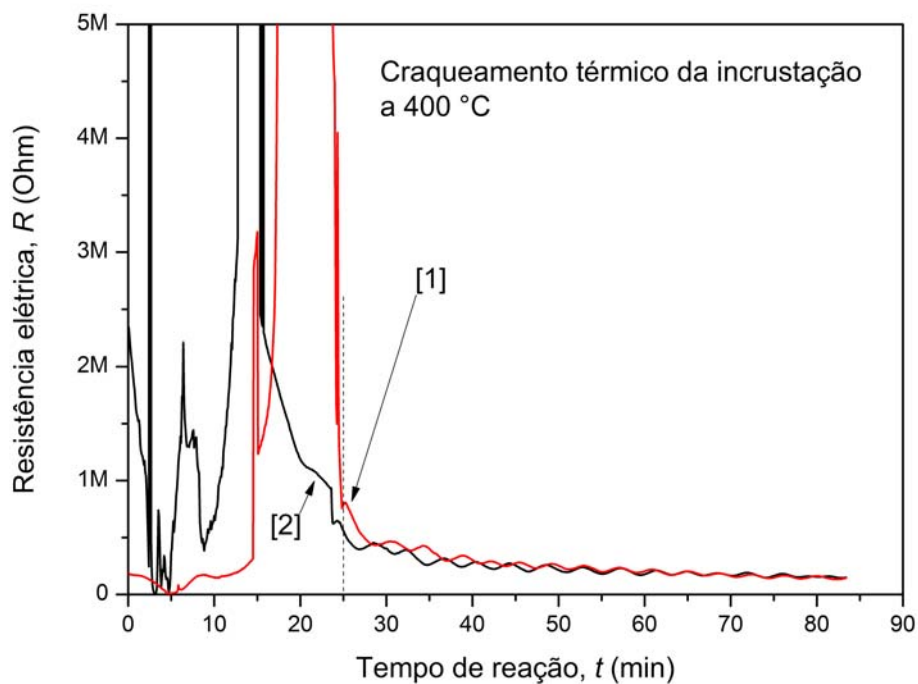


Figura 25 – Craqueamento da incrustação do forno sobre o sensor resistivo, realizado a 400°C. Após a liberação dos gases adsorvidos, a leitura do sensor se estabiliza próximo aos 200 k $\Omega$ .

Ao se aproximar da temperatura prefixada para o ensaio, os gases foram praticamente todos expulsos. Tem início então um leve craqueamento complementar da incrustação, verificada pelo decaimento do sinal segundo uma curva exponencial de primeira ordem. Este fato leva à conclusão que a incrustação do forno trata-se de uma incrustação formada mais por instabilidade e deposição de asfaltenos do que

uma deposição de coque propriamente dito e que deva ter ocorrido a uma temperatura menor do que os 380°C e 400°C aplicados nos ensaios. Mas, as análises químicas mostraram que esta incrustação tem todas as propriedades de coque, ou seja, depositou-se originalmente como asfaltenos desestabilizados e devido à permanência ao calor converteu-se em coque tipo leve, mantendo em seu seio muitos hidrocarbonetos mais voláteis.

Os dois testes de craqueamento a 400°C mostraram praticamente o mesmo resultado. No término do craqueamento o coque resultante mostrou uma resistência elétrica da ordem de 200kOhm, como mostra a Figura 26, que é o mesmo gráfico da Figura 25, mas com escala ampliada na leitura da resistência para se ter melhor definição do valor final da resistência elétrica.

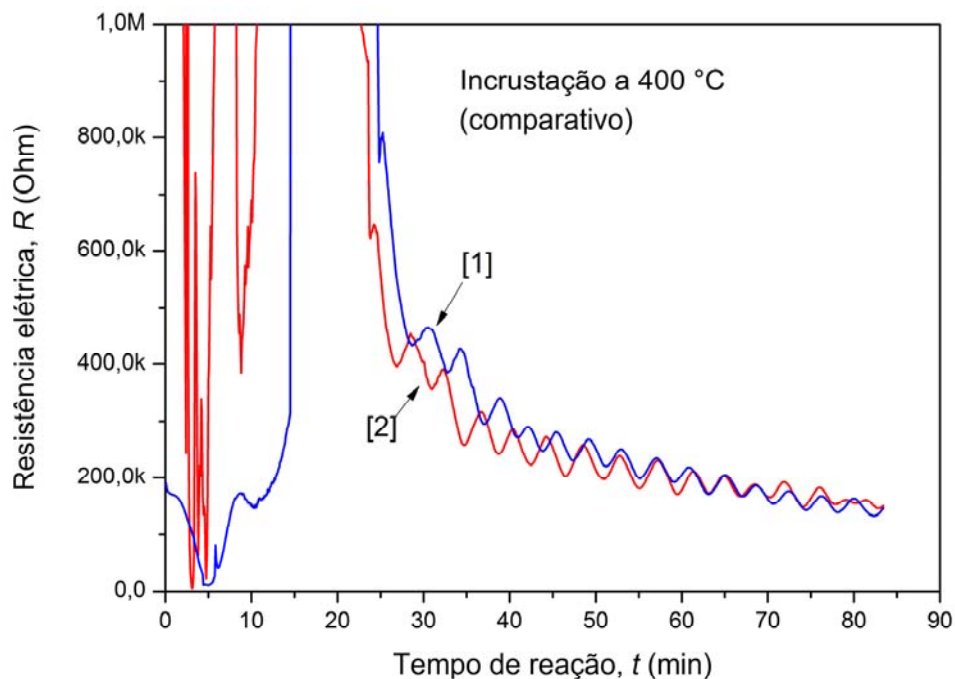


Figura 26 – Craqueamento da incrustação do forno a 400°C com escala reduzida para mostrar melhor a ordem de grandeza apresentada pelo sensor.

O mesmo tipo de experimentação à temperatura de 380°C, realizado também em duplicata mostrou resultados semelhantes, apresentando resistência elétrica final um pouco acima daquela apresentada nos experimentos a 400°C, como mostra a Figura 27. Considerando esses novos dados, a razão entre as resistividades dos óleos e da incrustação ficou em aproximadamente 50:1.

Na sequência, sobre as incrustações já craqueadas e estabilizadas a 380°C, foram desenvolvidas duas séries de craqueamento de óleo (GOR). A primeira é mostrada na Figura 28. Sobre a incrustação do forno previamente craqueada a 380°C adicionou-se um volume de óleo suficiente para encobrir toda a incrustação existente sobre o sensor, aproximadamente 20 mL, procedendo-se a nova corrida à mesma temperatura.

Os ensaios de craqueamento realizados anteriormente somente com óleo indicaram uma resistência elétrica média da ordem de 15M $\Omega$ . Portanto, se a incrustação não tivesse nenhuma influência, essa deveria ser a leitura esperada. Entretanto, os resultados mostram que o sinal desceu inicialmente ao nível da resistência da incrustação, da ordem de 200k $\Omega$  e depois, subiu um pouco acima deste valor, onde permaneceu praticamente constante ao longo de todo o experimento. Esta pequena subida provavelmente ocorreu devido à penetração do óleo nos poros da incrustação compondo um misto de resistores de alta resistividade (óleo) com outros de baixa resistividade (incrustação). Diferente do caso obtido nos reatores retangulares, a incrustação aqui se apresenta com uma estrutura cristalina mais “amarrada” de forma que o óleo permeado nos poros tem pouca influência.

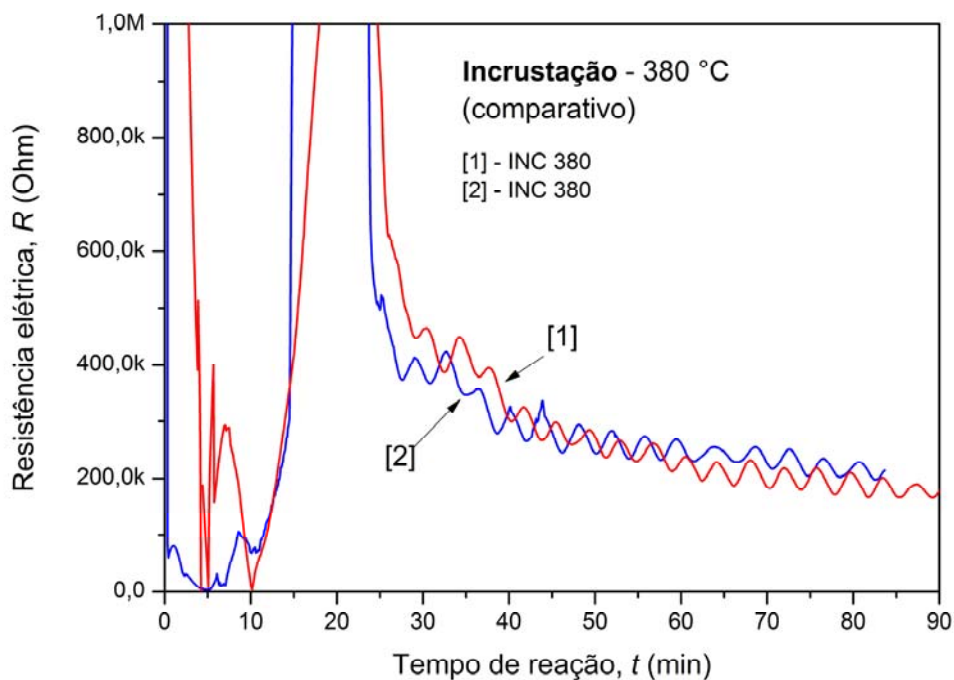


Figura 27 – Craqueamento da incrustação do forno a 380°C. Repete o comportamento apresentado aos 400°C,

As duas últimas corridas da sequência foram executadas com resíduo de fundo, menos nobre que o GOR e mais rico em minerais, que levou a resistência elétrica para baixo. O produto apresentado no final, após a abertura do reator, mostrou-se duro e difícil de ser retirado.

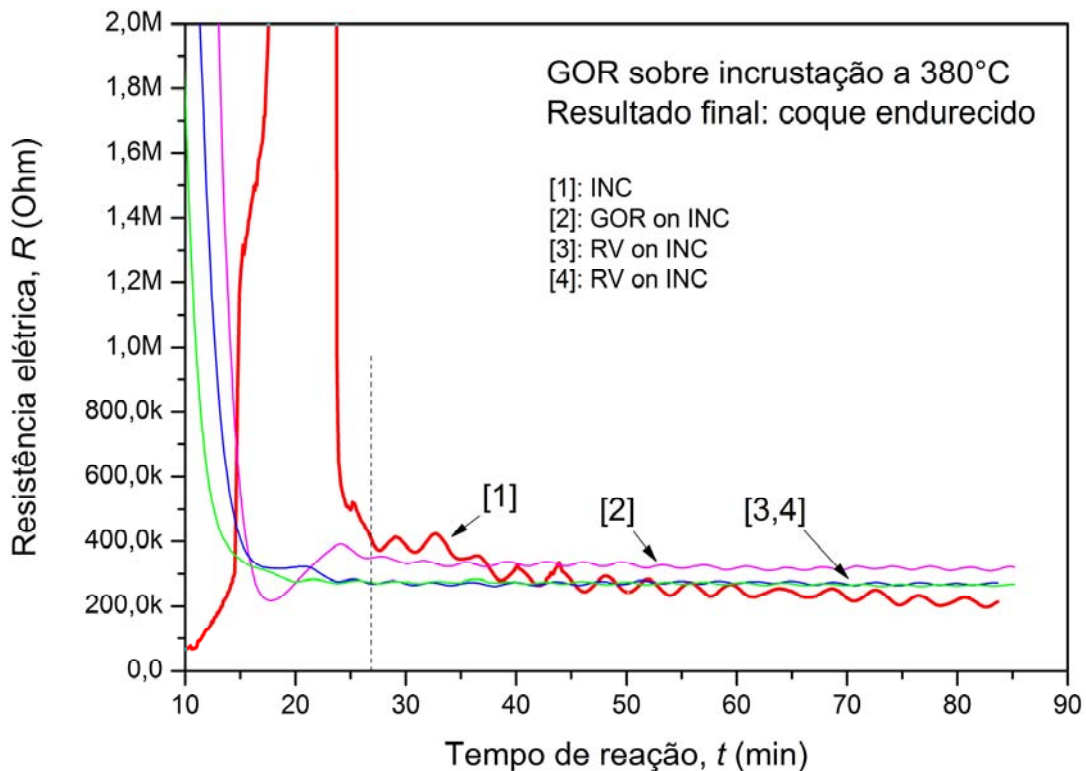


Figura 28 – Craqueamento de óleo sobre a incrustação formada a 380°C (série 1)

Na segunda sequência, mostrada na Figura 29, todas as corridas da série foram realizadas com gasóleo residual (GOR). Neste caso, se observa um comportamento semelhante com algumas pequenas diferenças. O sinal não desceu mais até o nível da incrustação, mas permaneceu praticamente constante ao longo de todo o experimento, um pouco acima da resistência elétrica da incrustação, subindo levemente no final.

As corridas seguintes apresentaram sinais com valores cada vez um pouco acima do experimento anterior, como se pode ver na Figura 29, nas curvas 2, 3 e 4. Na limpeza do reator, o material se apresentou como um amontoado de grânulos de coque mergulhados em óleo, facilmente removíveis do reator. A explicação provável

para a não descida do sinal até a marca da incrustação pode ser devido a uma maior resistividade do GOR em relação ao RV, e de que mais fluido tenha penetrado mais rapidamente nos poros da incrustação. Por sua natureza mais nobre que o RV, o GOR ao craquear forma mais óleo parafínico. Os óleos parafínicos possuem uma resistividade elétrica muito alta e por isso o resultado é sempre uma resistência equivalente um pouco superior à do experimento anterior.

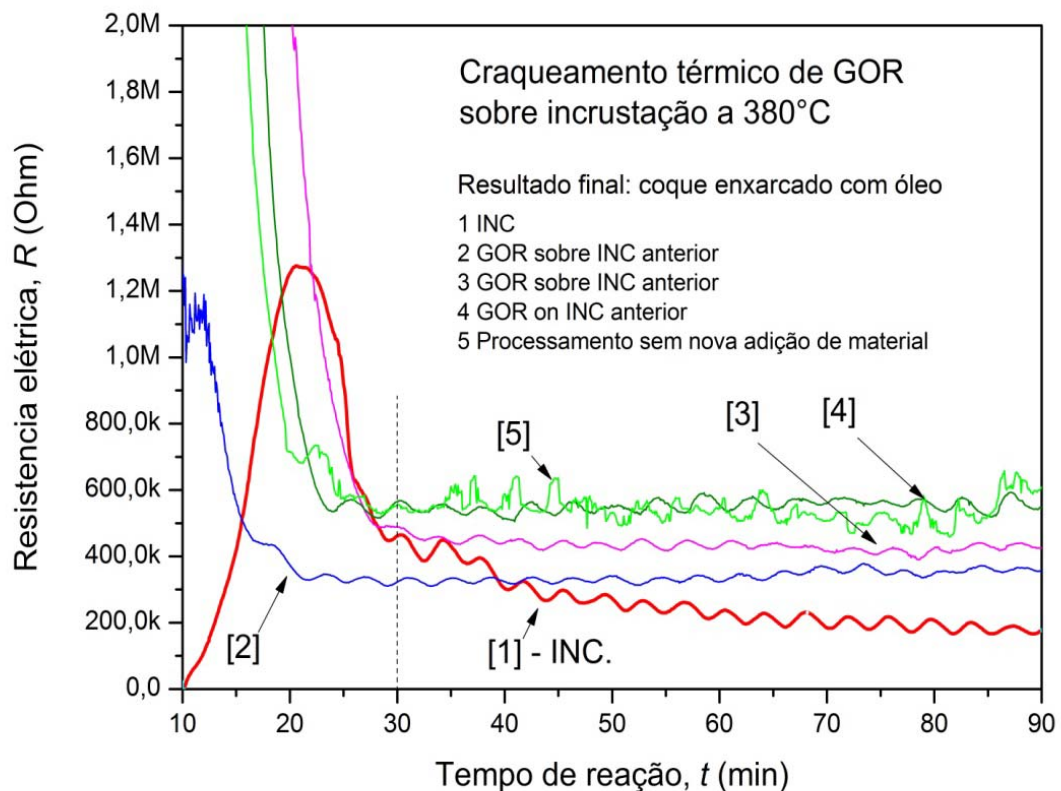


Figura 29 – Craqueamento de óleo sobre a incrustação formada a 380°C (série 2)

Pela análise em ambas as séries, observa-se que a influência da resistividade dos óleos na presença de uma incrustação com resistividade inferior torna-se desprezível, favorecendo o emprego do sinal do sensor para monitorar o desenvolvimento da incrustação.

Pelos resultados dos experimentos pode-se concluir que existe uma grande diferença de resistividade entre os óleos e suas incrustações sendo este fator muito importante para determinar a seletividade do sensor.

A baixa resistividade encontrada na incrustação não se deve a sua simples deposição na forma de grânulos, os quais permanecem eletricamente

desconectados entre si, mas a sua estrutura cristalina formada pelo envelhecimento, que promove as ligações químicas necessárias para formar uma grande estrutura condutora, que uma vez formada, age como uma blindagem elétrica sobre a condutividade elétrica do óleo, tornando as possíveis variações insignificantes. Nessas condições, o sinal pode ser associado ao desenvolvimento da incrustação sobre o sensor, indicando a velocidade de crescimento tanto em espessura como em grau de maturação.

A velocidade de crescimento como parâmetro de controle é mais útil que a simples informação de espessura da camada incrustada, pois ela pode ser aplicada diretamente no controle da temperatura para diminuir o problema, uma vez que a velocidade de incrustação pode ser assumida, dentro de uma pequena faixa de temperatura, proporcional ao fator da causa: a própria temperatura do processo.

Para reconhecer quando o sinal pode sinalizar o início de um processo de incrustação requer uma análise do sinal desde o seu princípio. Isto significa armazenar todo o sinal desde o início, na forma de vetor. Desta forma, este sinal pode a qualquer momento ser mostrado em gráfico como uma função do tempo e ser processado segundo os métodos de ajuste por mínimos quadrados, por qualquer um dos métodos existentes, já citados no item 3.3.

### **4.3 O craqueamento térmico interpretado com base no sinal elétrico**

Acompanhando o sinal elétrico num craqueamento de óleo que acontece em reator fechado desde o início, quando a temperatura atinge o patamar pré-estabelecido, pode-se verificar certa equivalência com o comportamento citado por Wiehe (1993) e mostrado na Figura 16. Os experimentos usaram temperatura relativamente elevada para acelerar o processo de craqueamento.

No primeiro experimento, realizado a 420°C, foi usada uma quantidade de gasóleo residual de petróleo (GOR) oriundo da torre de destilação a vácuo da refinaria de petróleo da Petrobrás (REPAR), processado em reator fechado, em quantidade suficiente para encobrir o sensor resistivo colocado no fundo do reator. Pela anotação do acompanhamento desta corrida, o reator atingiu a temperatura prefixada na leitura aos 21,6min. A partir deste tempo assume-se que a temperatura

no interior do reator mantém-se aproximadamente constante e uniforme, oscilando apenas senoidalmente  $\pm 4$  graus devido à ação do controle de aquecimento da resistência elétrica. A Figura 30 também apresenta as curvas relativas aos experimentos realizados a  $410^{\circ}\text{C}$ ,  $400^{\circ}\text{C}$  e a  $390^{\circ}\text{C}$ , respectivamente curvas [2], [3] e [4], todos apresentando um comportamento semelhante, mas acentuando-se com o aumento da temperatura. Pela avaliação do sinal obtido no sensor resistivo, mostrado na Figura 30, analisando-se a curva relativa aos  $420^{\circ}\text{C}$ , curva [1], pode-se dividir este sinal em quatro regiões distintas:

- A primeira região mostra o aquecimento do material até a temperatura desejada para o ensaio, de  $420^{\circ}\text{C}$ , marcada na curva [1] pela letra **a**. Devido ao aumento da temperatura o valor da resistência elétrica durante o aquecimento se reduz até próximo a  $10\text{M}\Omega$ . Esta redução se deve ao fato que materiais carbonáceos apresentam uma resistividade com dependência negativa em relação à temperatura.
- Na segunda região, entre **a** e **b**, observa-se uma mudança acentuada no declive que a curva apresentava até aquele momento. Este aumento no decréscimo se deve à participação do aumento da aromaticidade que inicia a partir dos  $350^{\circ}\text{C}$ . Teoricamente, este comportamento segue um comportamento exponencial de primeira ordem, apresentando uma cinética equivalente ou próxima àquela determinada por via química analisando a diminuição dos maltenos existentes no material ensaiado. Com o aumento da aromaticidade do material, uma parte dos maltenos sai do sistema por volatilização. Em termos elétricos, essa região pode ser considerada como um único resistor de resistividade variável em função da variação e da temperatura e da aromaticidade do material. Se a temperatura permanecer constante, resulta dependente apenas da aromaticidade.

Os maltenos são responsáveis pela estabilidade dos asfaltenos (SPEIGTH, 1985; KAWANAKA, 1991; MANSOORI, 1997). Com a diminuição contínua dos maltenos, após certo tempo de reação, é atingida uma situação onde ocorre a saturação dos asfaltenos no meio malteno. Este ponto corresponde ao ponto indicado pela letra **b**. Começa então a precipitação de uma fase líquida composta por asfaltenos aglomerados entre si, deixando a outra fase cada vez mais pobre em aromaticidade. Este



fenômeno provoca um desvio do comportamento de primeira ordem observada até aquele ponto.

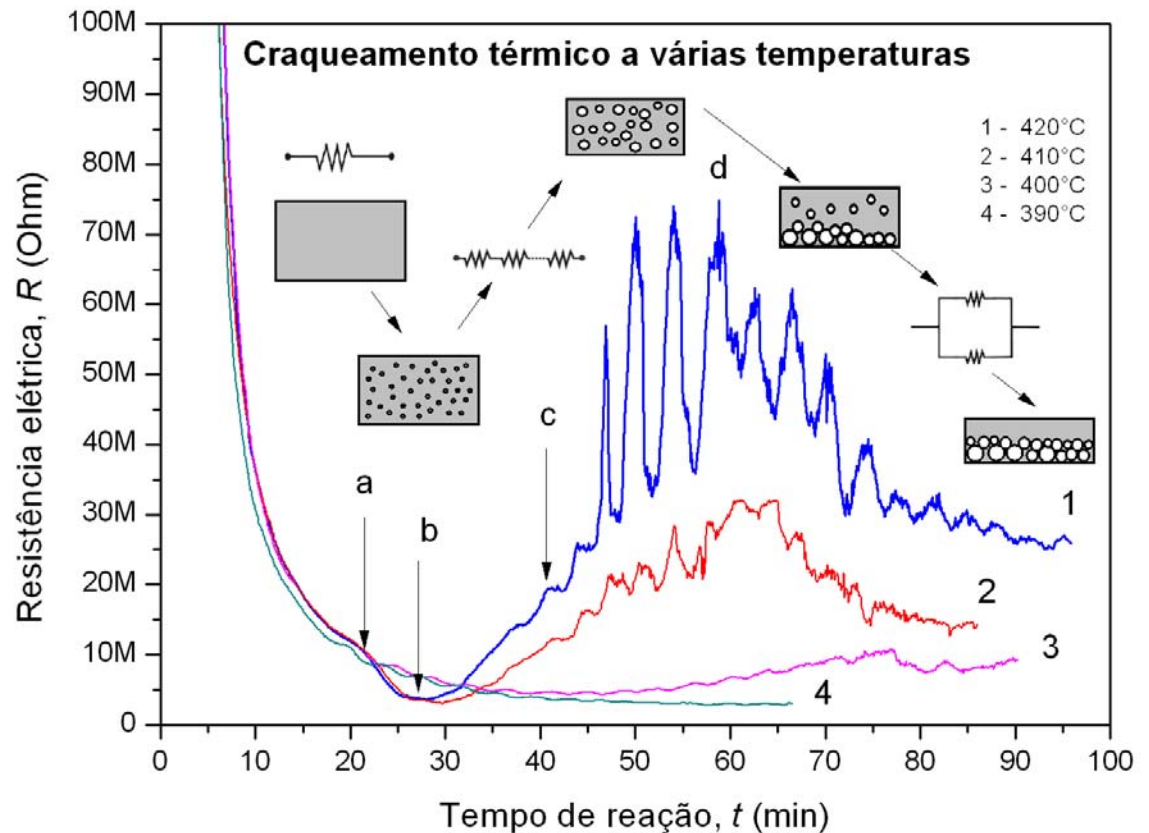


Figura 30 – Experimentos de carbonização de GOR a várias temperaturas. Faz um paralelo entre as reações nas várias etapas do craqueamento com o comportamento elétrico apresentado (mais visível nas altas temperaturas)

- A terceira região inicia com a precipitação da fase líquida. Nesta etapa, a resistência obtida no sensor aumenta gradativamente. O aumento da resistência pode ser atribuído à existência de duas fases líquidas distintas: uma tendendo a uma composição mais parafínica, a qual será denominada de *fase óleo*, portanto, eletricamente menos condutora, e a outra tendendo a uma composição mais aromática que o material original, mais condutora, denominada daqui em diante de *fase precipitada*. Esta fase precipitada apresenta-se sob a forma de minúsculas “bolhas aromáticas” dispersas na fase óleo que progressivamente passa a ser a fase dominante. Em termos elétricos, este material poderia ser substituído por um modelo de resistor equivalente a uma associação de resistores em série, formados pelos

núcleos aromáticos precipitados (da fase líquida aromática) e pelo líquido parafínico, (da fase que vai se empobrecendo em componentes aromáticos). Então, o conjunto apresentaria uma resistividade elétrica crescente com o prosseguimento da reação. Isto é assumido porque se sabe que numa associação em série, o valor da resistência equivalente é sempre maior que a maior resistência existente no grupo, e que a resistência elétrica da fase óleo tende a valores extremamente altos.

Outro detalhe importante é que simultaneamente com o crescimento das “bolhas aromáticas” ocorre o crescimento molecular das substâncias nelas presentes. Acumulam tantos núcleos benzênicos que passam para a fase sólida sob a forma de pequenos grânulos de coque que tendem a se depositar no fundo do reator cobrindo o sensor. Esta passagem para a fase sólida provoca um aumento na plasticidade do material fazendo-o aprisionar bolhas dos gases liberados e com isso sofre expansão volumétrica capaz de produzir as oscilações visíveis a partir do ponto **c**. Durante esta etapa, a resistência elétrica medida no sensor tende novamente a baixar, mas como ainda existe um forte desprendimento gasoso nestas partículas, elas tendem a se encontrar em movimento convectivo gerando as oscilações observadas no sinal. Diz-se que nesta fase o material encontra-se num estado plástico (ZUBKOVA et al., 2006). Uma fase semi-pastosa que vai se convertendo em sólidos.

- Na quarta região, inicia no instante em que todos os compostos aromáticos deixaram a fase parafínica. Ao final, restam unicamente grânulos carbonáceos desconexos entre si mergulhados em óleo eletricamente isolante apresentando igualmente uma resistência elétrica equivalente muito elevada, indicado na curva [1] pelo ponto **d**. Quando a carbonização é levada ao seu término em ambiente aberto e na presença de oxigênio, o óleo é mais facilmente volatilizado, restando ao final unicamente os grânulos de coque. Entretanto, num ambiente fechado, com restrição de saída tal como existente no reator dos testes, a cânula do respiro atua como um condensador fazendo os óleos menos voláteis retornarem ao sistema reacional, onde continuam as reações de decomposição térmica. Isto mantém a demanda por átomos de hidrogênio, os quais agora são extraídos

da agregação entre os finos grânulos de coque, gerando condições para formar lentamente uma grande rede cristalina responsável pela condutividade encontrada nos coques envelhecidos.

Nesta etapa, o coque tende a se acomodar no fundo do reator encobrendo o sensor, diminuindo lentamente a instabilidade nas leituras, com uma clara tendência de redução contínua da resistência elétrica, devido ao envelhecimento da camada sólida. Após o coque atingir esta etapa, novas adições de óleo sobre esta camada tem menor influência, e vão atuar como fator gerador de demanda de hidrogênio para aumentar a adesão entre os grânulos depositados, implicando numa resistividade menor a cada novo ensaio, como se pode observar na Figura 31. Neste gráfico, uma nova corrida de óleo residual mostrou uma leitura final aproximada de  $7M\Omega$ , após a primeira ter terminado com uma leitura em torno de  $24M\Omega$ . Uma terceira corrida com o mesmo óleo provocou um leve aumento, mas no final manteve a leitura obtida na corrida anterior de  $7M\Omega$ . É bem provável que corridas suplementares tendem agora a produzir leituras levemente menores, mas dificilmente perceptíveis em curto prazo, pois o sensor nesta fase encontra-se saturado (com excesso de material sólido sobre os eletrodos sensores) e as variações deveriam ser sentidas unicamente em função da maturação da incrustação.

Comparando-se o sinal da Figura 16 com os resultados apresentados por Wiehe (1993) mostrados na Figura 30, pode-se fazer um paralelo entre ambos. A primeira etapa, do início até o ponto **a**, corresponde ao aquecimento e é desconsiderada.

A segunda etapa, do ponto **a** até o ponto **b**, do decaimento de primeira ordem corresponde ao período de indução. Este ponto pode ser determinado estatisticamente no sinal elétrico procurando-se pelo melhor ajuste de curva. O restante do sinal, correspondente às etapas 3 e 4, indicadas na curva [1] pelas letras **b** a **d** não são visíveis no gráfico de Wiehe (1993). Entretanto, nesta etapa o material se apresenta suficientemente carbonoso para assemelhar-se ao coque oriundo do carvão e passa a apresentar também propriedades muito semelhantes.

Comparando-se com o comportamento do carvão, observando-se na Figura 4, a acentuada subida na resistividade na faixa de temperaturas entre 350°C e 450°C, deve-se às reações de decomposição térmica. Durante essa etapa os grânulos de coque começam a se tornar expressivos, mas a resistência global resulta elevada porque os grânulos ao se formarem permanecem imersos num óleo de grande resistência elétrica, que os torna isolados um do outro. O modelo que estabelece essa mudança física com a variação da resistência elétrica não está ainda estabelecido, mas deve satisfazer as explicações dadas anteriormente para a etapa três, que vai de **b** a **d**. Enquanto as duas fases são líquidas, o sinal sobe de uma forma regular, mantendo certa estabilidade quanto às oscilações. A migração dos compostos aromáticos de uma fase líquida para a outra provoca subida da resistência na primeira e uma descida na segunda, seguindo o mecanismo de difusão estabelecido no fenômeno. Quando os núcleos começam a se tornar sólidos, no ponto **c**, a produção de voláteis associada um provável aumento na plasticidade do material provoca o aprisionamento dos gases com elevada expansão volumétrica que torna o sinal instável. Esta instabilidade só cessa quando todo o material aromático se encontrar quase em sua totalidade na fase sólida e os grânulos começarem a se depositar sobre o sensor quando tem início a formação da incrustação propriamente dita.

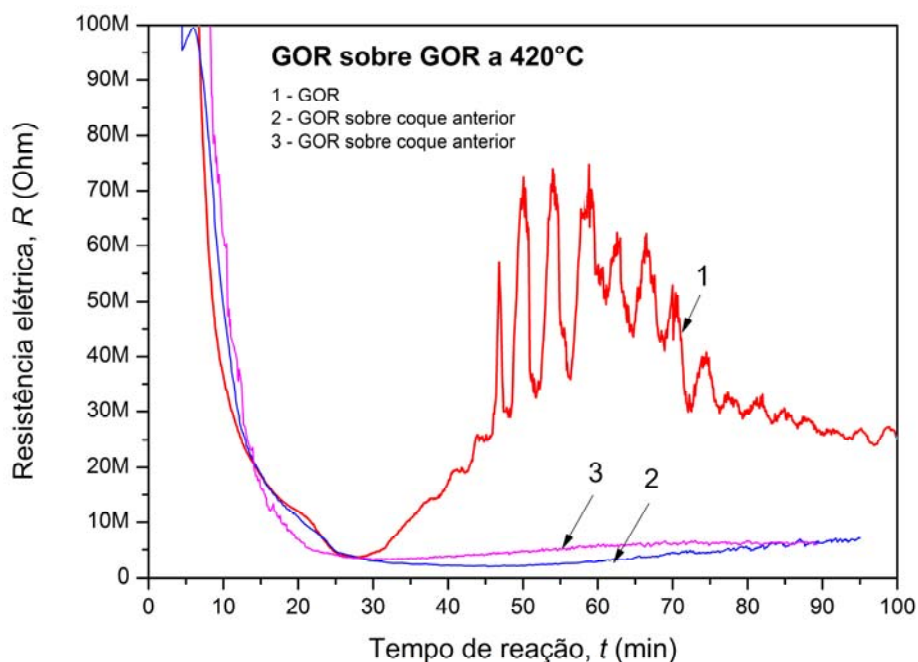


Figura 31 – Sinal da resistência elétrica obtida durante o craqueamento de GOR, a 420°C, várias etapas sucessivas.

Na Figura 32 são apresentados os sinais obtidos no craqueamento do resíduo de vácuo, realizado de forma semelhante aos testes com GOR. Aqui também foi observado um comportamento idêntico para as duas temperaturas, coerentes com os resultados obtidos com o GOR. O comportamento se assemelha ao obtido no craqueamento do gasóleo, mas com uma rapidez maior.

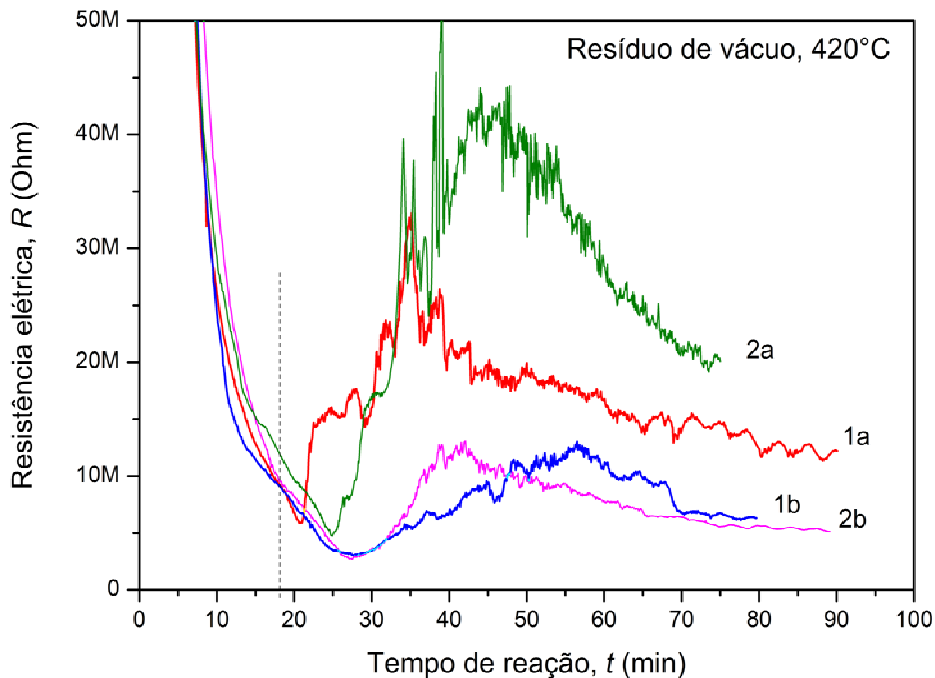


Figura 32 – Sinal da resistência elétrica obtida durante o craqueamento de RV realizado a várias etapas sucessivas. (Dois ensaios: 1a-1b, 2a-2b).

Para a temperatura de 420°C, a subida do sinal teve início logo ao chegar na temperatura pré-estabelecida e o material observado após a abertura do reator se apresentava com muito menos óleo que o outro, e ao mesmo tempo apresentava uma consistência dura e mais difícil de ser retirada. Foram realizadas duas corridas, uma a 420°C, mostrada na curva 1a e a outra a 410°C, mostrada na curva 1b seguidas das suas duplicatas, curvas 2a e 2b respectivamente para 420°C e 410°C. Nos quatro experimentos se observou que uma vez terminada a formação dos grânulos de coque, este tende a se depositar promovendo uma sensível estabilização e redução progressiva da resistividade do sinal.

#### 4.4 Simulações

Foram realizadas simulações usando as variações da concentração dos componentes no óleo para determinar o provável comportamento elétrico. Para o cálculo das concentrações, na simulação da segunda etapa, mostrada no gráfico da Figura 30, correspondente à região do decaimento de 1ª ordem, optou-se pelo modelo proposto por Wiehe (1993). Nesta etapa o material se apresenta homogêneo, onde a composição do material é fator preponderante na determinação da resistividade elétrica. Para expressar a resistividade em função da composição, assume-se que o material possa ser virtualmente substituído por um resistor equivalente a uma associação em paralelo formado por um número de blocos igual ao número de componentes, como mostra a Figura 33 para dois componentes.

Na Figura 33, ambos os blocos tem igual comprimento  $\ell$  e largura  $d$ , mas a espessura  $e$  é diretamente associada à respectiva concentração de cada componente. Isto é válido quando a espessura compõe uma das dimensões da seção transversal do condutor. Para efeito de simulação, o valor da concentração equivale à espessura porque assim como a resistência é inversamente proporcional à seção transversal (largura\_x\_espessura), é também inversamente proporcional ao aumento da concentração dos portadores de corrente. Para um modelo composto de cinco classes, como aquela apresentada pelo autor para o resíduo de vácuo (maltenos iniciais, asfaltenos iniciais, maltenos residuais, asfaltenos residuais e coque) a expressão da resistência equivalente para uma análise paramétrica resulta na expressão:

$$\frac{1}{R} = \left( \frac{c_{H+}}{R_{H+}} \right)_i + \left( \frac{c_{A+}}{R_{A+}} \right)_i + \left( \frac{c_{H^*}}{R_{H^*}} \right)_i + \left( \frac{c_{A^*}}{R_{A^*}} \right)_i + \left( \frac{c_{TI}}{R_{TI}} \right)_i \quad (i=1..j) \quad (36)$$

Na Eq. (36)  $R$  é a resistência elétrica equivalente teoricamente lida no sensor;  $c_{H+}$ ,  $c_{A+}$ ,  $c_{H^*}$ ,  $c_{A^*}$ ,  $c_{TI}$ , são respectivamente as frações relativas às classes maltenos iniciais, asfaltenos iniciais, maltenos residuais, asfaltenos residuais e coque;  $R_{H+}$ ,  $R_{A+}$ ,  $R_{H^*}$ ,  $R_{A^*}$  e  $R_{TI}$ , seriam as resistências apresentadas pelo material se fossem constituídos unicamente pelo componente puro (concentração de 100%); Os valores para essas resistências foram atribuídas como frações da resistência apresentada pelo GOR no instante inicial da segunda etapa (instante em que a

temperatura é assumida estável no interior do reator). O valor médio apresentado nos experimentos foi em torno de  $20M\Omega$ . Com base nele é estipulado um valor para a resistência relativa à fração asfaltenos iniciais e por coerência, a resistência da fração maltenos iniciais é calculada por retorno, para reproduzir o resultado de  $20M\Omega$  assumido. Para melhor comparar os resultados uma normalização é feita como mostra a equação:

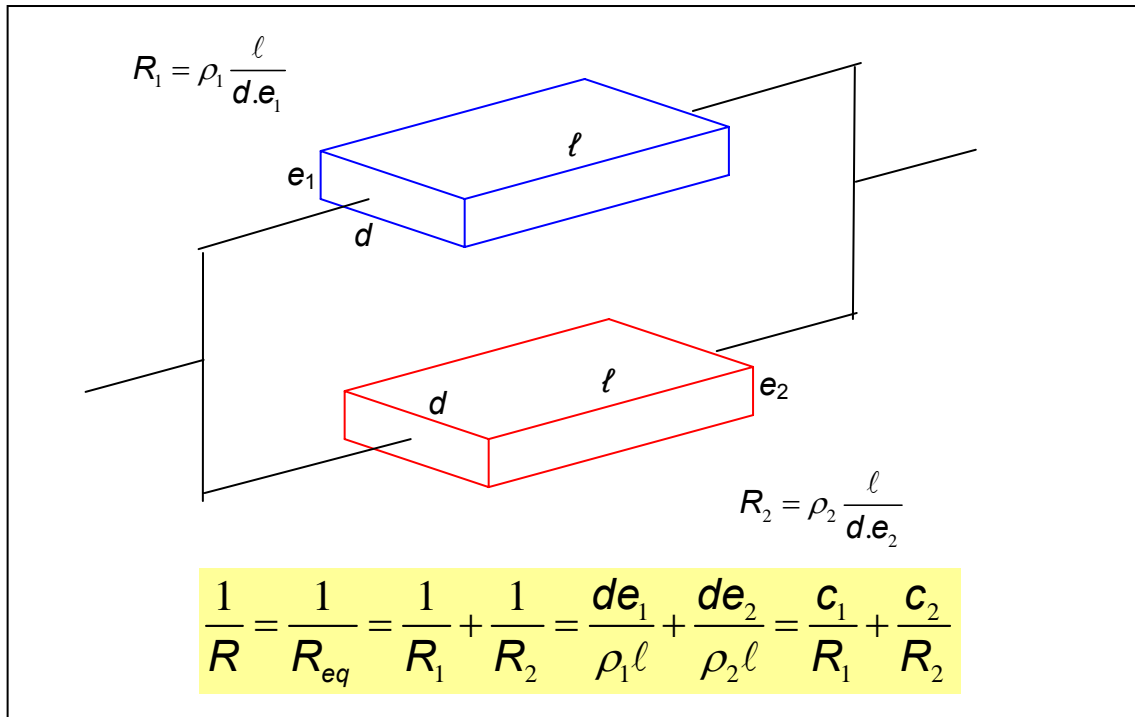


Figura 33 – Esquema de uma associação em paralelo de dois blocos com espessuras e variáveis.

$$R_{nom} = \frac{R}{R_0} \quad (i = 1..j) \quad (37)$$

nela,  $R_0$  é a resistência equivalente inicial, lida no primeiro instante do experimento e usada como base paramétrica de normalização.

Por definição, tanto os maltenos iniciais como os asfaltenos iniciais diferem dos seus respectivos maltenos e asfaltenos residuais. Os maltenos iniciais estão ligados aos asfaltenos iniciais numa configuração similar a um colóide, estabilizando os asfaltenos (KAWANAKA et al., 1991; MANSORI, 1997) No início, ambas as classes sofrem termólise e se rompem em produtos de menor massa molecular (WIEHE, 1993). Com a volatilização, os maltenos vão diminuindo e a concentração

de asfaltenos, menos voláteis, vai aumentando até atingir o ponto de saturação. Neste ponto tem início a separação das fases: parafínica e aromática. Após acontecer a separação das fases líquidas, os maltenos se separam dos asfaltenos e continuam a quebrar em suas moléculas pela termólise, resultando nos maltenos residuais. Estes apresentarão uma configuração de menor massa molecular, com um aspecto visual similar a óleo diesel, de coloração amarelo ouro esverdeado ou alaranjado, e com elevada constante dielétrica. Os asfaltenos passam a sofrer condensação resultando em produtos altamente aromáticos, de maior massa molecular, atingido valores tão grandes que passam para o estado sólido se convertendo em coque, com suas propriedades químicas típicas (insolubilidade em tolueno). Entretanto, nem todos os asfaltenos têm esse comportamento, parte deles chega ao final ainda por reagir. São os asfaltenos residuais, que apresentam massa molecular normalmente menor que a dos asfaltenos iniciais (WIEHE, 1993) e constituem a fração de asfaltenos que não sofre agregação.

Toda a simulação foi executada usando-se o software MATLAB, versão 6.5 (THE MATHWORKS, INC, 2002). O programa é mostrado no apêndice 8.2 deste trabalho, item 7.1. Para melhor comparar os resultados das várias combinações de resistências eles são montados conjuntamente num único gráfico, como mostra a Figura 34. Na simulação, considera-se a resistência elétrica da fase óleo,  $R_G$ , e a resistência elétrica da incrustação,  $R_{Ti}$ , admitindo-se uma relação  $R_f/R_i$  entre 3,4:1 a 9:1. A resistência testada para a fração asfaleno foi variada desde a relação  $R_G/3$  até  $R_G/9$ . Entretanto no gráfico, por questões de clareza se colocaram apenas os resultados obtidos relativos às resistências elétricas dos asfaltenos igual a  $R_G/3$ ,  $R_G/5,2$  e  $R_G/6$ .

Os resultados apresentados pela simulação mostram um comportamento muito semelhante ao apresentado pelo decaimento exponencial de primeira ordem. Na curva relativa a  $R_A = R_G/6$  já se observa que a função ultrapassa a linha natural do decaimento exponencial de primeira ordem para as mesmas condições de concentração inicial. Para uma relação igual a  $R_G/7$  este desvio é ainda mais acentuado. Esta simulação demonstra que o desvio do comportamento pode acontecer pelo simples aumento da concentração de asfaltenos e provável formação de coque durante o craqueamento. Observando-se as simulações pode-se assumir que a resistividade dos asfaltenos realmente é menor que a dos óleos.



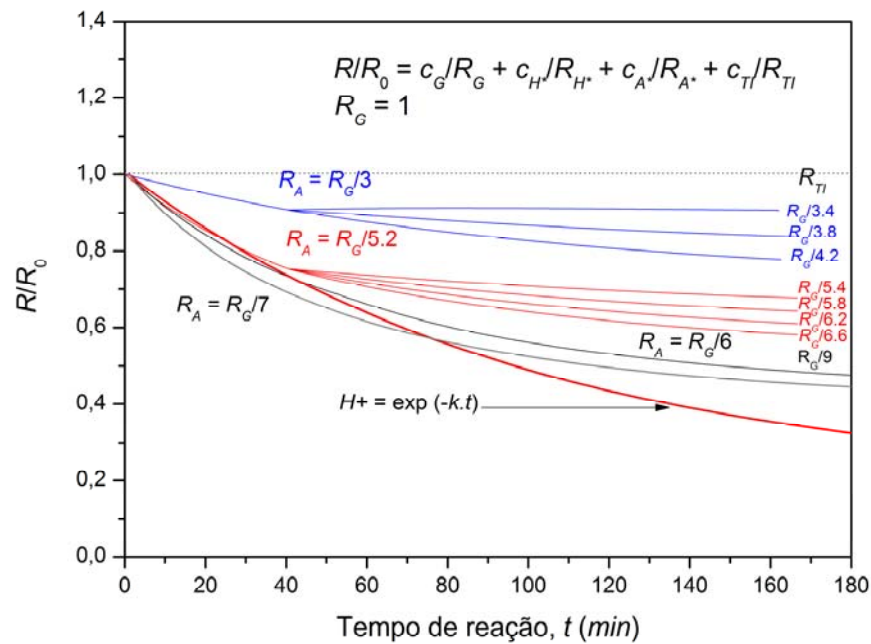


Figura 34 – Simulação da variação da resistência elétrica usando cinética proposta por Wiehe (1993).

Comparativamente, a resistividade do coque é menor que a dos asfaltenos e a fuga do comportamento exponencial nos experimentos pode ser atribuída a um mecanismo aproximadamente semelhante ao da simulação. Nela foi considerado um valor extremamente alto para a resistência elétrica do óleo remanescente, mas a sua quantidade originada pela decomposição da fração asfalteno resultou muito baixa. Já os óleos remanescentes do decaimento da fração malteno no final são mais significativos, mas a simulação não previu a transformação dessa fração em óleos parafínicos que provavelmente também acabaria com uma resistividade elétrica bastante elevada acentuando melhor a subida da resistência reproduzindo o comportamento observado na Figura 21, curva [1]. Essa deficiência se deve à inexistência de uma relação teórica que estabeleça a migração dos asfaltenos da fase líquida original para a outra fase líquida que começa a se precipitar com a variação da resistência elétrica e também ao fato de haver uma possível alteração de modelo após a separação de fases atingir um grau expressivo. O modelo mais apropriado seria então formado pela associação do tipo série porque a fase óleo seria ainda predominante sobre os núcleos aromáticos dispersos em seu meio.

Outra simulação importante resulta da aplicação de acompanhamento do sinal numa provável situação de incrustação que ocorre na indústria, numa

tubulação dando vazão a um escoamento de óleo aquecido acima da temperatura em que as reações de craqueamento térmico acontecem. O sistema nesta situação pode ser considerado aberto com uma entrada permanente de óleo com propriedades semelhantes ao estado inicial de um processo de batelada e saída com o óleo levemente alterado. Antes de iniciar a formação da capa de incrustação, sobre o sensor incide apenas um único e homogêneo elemento resistivo: o fluido. A aromaticidade de um óleo depende da origem do petróleo, portanto, a variação da resistividade do fluido que depende da aromaticidade é assumida naturalmente de forma aleatória como mostra o sinal contínuo na Figura 35 oscilando dentro de uma média da ordem de  $15M\Omega$ . Este valor médio foi escolhido pela média obtida nos ensaios, nas temperaturas experimentadas. Enquanto durar essa variação oscilante e aleatória nada poderá ser dito com relação ao sinal obtido, exceto que a leitura é dependente da aromaticidade do material em processamento.

Entretanto, após um tempo de operação inicia a formação do coque sobre as paredes da tubulação e também sobre o conjunto sensor criando um elemento resistivo, que por ser sólido e mais aromático que o fluido passante irá influenciar o sinal do sensor. A fina capa que se forma sobre o sensor age como um elemento resistivo adicional, de menor resistividade que o fluido, que por ser aderente e sólida, tem um comportamento elétrico quase estático. A incrustação passa a fornecer um sinal que tende a se estabilizar das oscilações e assumir uma tendência mais definida. A variação da resistividade dessa capa irá depender unicamente do espessamento da camada e do envelhecimento. A conformação da incrustação com o óleo pode ser interpretada como uma associação em paralelo, cuja resistência equivalente tende a ser próxima àquela do resistor de menor valor, no caso, a incrustação sobre o sensor.

Para avaliar essa configuração, a simulação prevê um pequeno período de indução e após, o aparecimento da incrustação com resistividade constante, mas de espessura crescente segundo uma função de crescimento assintótico regido pela Equação (2) proposta por Kern & Seaton (1959). A simulação foi realizada em MATLAB (THE MATHWORKS, INC, 2002) seguindo o programa mostrado no item 7.2 do apêndice. O programa de simulação considera o conjunto como um sistema elétrico composto de duas resistências em paralelo: a incrustação e óleo.

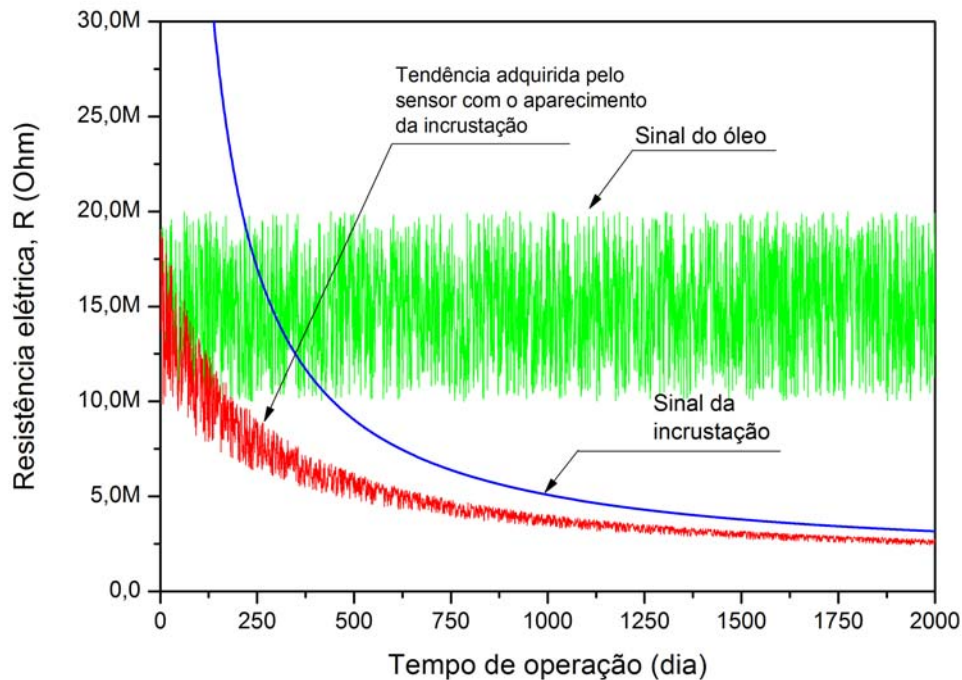


Figura 35 – Simulação de leitura em sistema aberto com incrustação crescente assintótica.

Este programa produz a linearização do sinal usando o método dos mínimos quadrados dinâmico produzindo um conjunto de coeficientes de linearização a cada novo par de dados adquirido. (LJUNG et al., 1983; LJUNG, 1999; JIANG et ZHANG, 2004). Esta técnica permite avaliar numericamente a variação da resistência em relação ao tempo  $[(dR/dt)_{T=\text{constante}}]$ , mostrada em detalhes na Figura 36. O sinal da variação da resistência neste gráfico foi desconsiderado para ter-se um gráfico estabelecido no primeiro quadrante, uma vez que o significado físico deste sinal diz respeito apenas ao sentido de resistência decrescente. Assumindo um valor padrão para a resistividade do coque e considerando o efeito do envelhecimento nulo, (significa assumir resistividade constante ao longo de todo o período adotado na simulação), a resistência elétrica da incrustação irá depender apenas da espessura, como mostra o gráfico da Figura 35 na linha descendente sem oscilações. O resultado dessa associação reflete-se por uma atenuação persistente em valores absolutos da resistência com o desenvolvimento da incrustação.

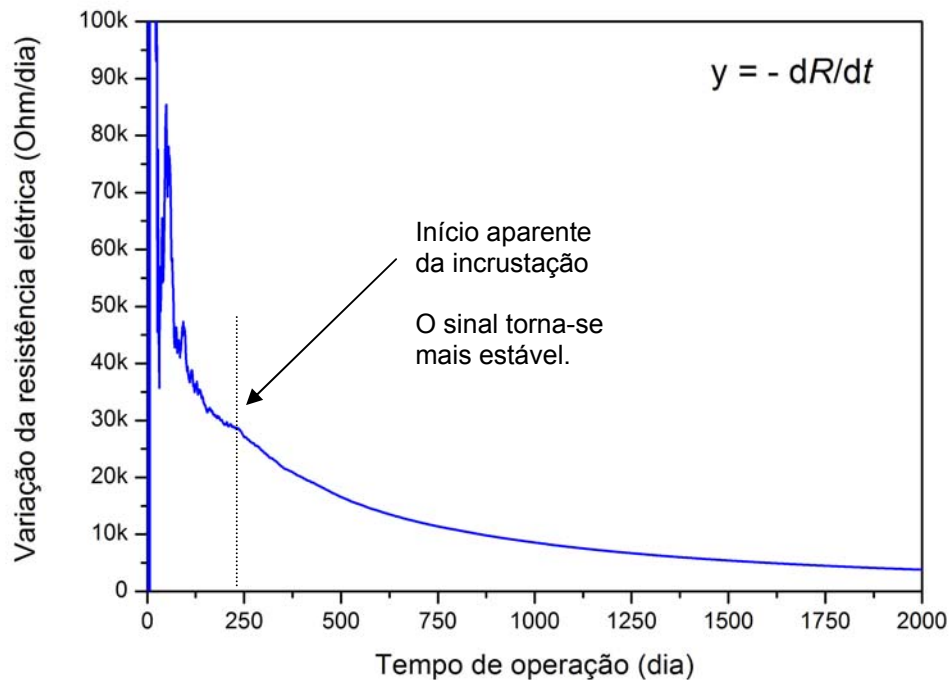


Figura 36 – Relação resistência elétrica versus crescimento da incrustação sobre o sensor obtida por simulação

Avaliando-se o sinal da incrustação percebe-se que uma vez iniciado o processo da incrustação, o valor da resistência começa a decrescer, embora a oscilação permaneça. A resistência elétrica lentamente decai do valor médio de 15 *MOhm* para abaixo da linha de 1 *MOhm*. Se as leituras mostradas na Figura 35 não fossem armazenadas, para se construir a qualquer tempo um gráfico comparativo, seria difícil estimar se o resultado é realmente significativo para predizer a ocorrência da incrustação. Ao analisar a variação da resistência mostrada no gráfico da Figura 36 percebe-se que a oscilação embora grande no início, tende a diminuir progressivamente com o desenvolvimento da incrustação até desaparecer completamente, quando a incrustação está já estabelecida e o sinal passa a mostrar também estabilização no processo de incrustação, segundo o esquema adotado de incrustação assintótica. Neste estágio, pode-se assumir que um processo de incrustação teve início e o valor da variação da resistência pode agora ser associado à velocidade de crescimento da incrustação, independente do fato dela ocorrer assintoticamente ou não.

Em resumo, no início de operação, quando as paredes e o sensor se encontram isentas de incrustação, podem-se esperar resultados semelhantes aos mostrados na Figura 35 (sinal oscilante com média em  $15MOhm$ ). Durante este período, o sensor estaria medindo unicamente a aromaticidade do fluido, a qual varia em função do tipo de óleo passante, que depende do tipo de matéria-prima (petróleo) usada no processo. Quando tem início a deposição do coque em quantidade suficiente para fechar o circuito condutivo entre os eletrodos, pode-se então admitir a existência de dois resistores virtuais associados em paralelo, como foi explicado na Figura 33. Com o aumento da espessura da camada incrustada, diminui sensivelmente a resistência deste resistor, mascarando a resistência do fluido. Os picos máximos das leituras geram uma curva de aspecto descendente. A partir do início desta curva, o declive mostrará a possível velocidade de incrustação. Obviamente, esta expectativa é válida se a temperatura local permanecer praticamente constante. A relação deste sinal com uma provável espessura de incrustação depende ainda de uma comparação estatística entre o sinal e as incrustações reais que venham a ocorrer, exigindo maior experimentação.

## 5 Conclusões

Um dos problemas enfrentados no refino do petróleo são as incrustações que deterioram os equipamentos. Este trabalho propõe uma forma de monitorar o problema através do sensoriamento eletrônico, que pode ser aproveitado para automatizar ações de prevenção e controle. O estudo mostrou ser possível aproveitar a resistividade elétrica da própria incrustação como um parâmetro válido para indicar o seu crescimento.

Neste trabalho não se estabeleceram as relações entre a resistência elétrica e a espessura da incrustação. Para esta fase é necessário um trabalho mais elaborado, incluindo as aplicações de campo em vários pontos e um levantamento estatístico mais apurado. Entretanto, os experimentos de curta duração feitos em laboratório mostraram que, quando um óleo sofre decomposição térmica ele se separa em duas frações básicas: uma parafínica com alto conteúdo energético (óleos), parte volátil e parte não volátil, e a outra fração exclusivamente aromática de baixo conteúdo energético e grande massa molecular (coque). Estas duas frações têm propriedades elétricas distintas e opostas. Enquanto o coque tende a ser um condutor elétrico, os óleos parafínicos estão entre os melhores isolantes elétricos conhecidos. Todas as tentativas de se obter uma camada de coque artificial para relacioná-la com a intensidade do sinal se mostraram inúteis. Em todos os experimentos, os grânulos de coque assim obtidos vinham recobertos com a parte não volátil dos óleos parafínicos, isolando-os eletricamente uns dos outros, resultando sempre numa resistividade maior que a inicialmente apresentada pelo óleo e contrariando assim a condição esperada de ter um sinal resistivo inversamente proporcional à espessura da incrustação.

Entretanto, através das medidas da resistividade elétrica em incrustações verdadeiras, se verificou que realmente existem grandes diferenças de resistividade entre óleos e a incrustação e que a resistividade é muito menor na incrustação do que nos óleos. Essas diferenças superaram as expectativas de uma razão  $\rho_{\text{óleo}} / \rho_{\text{incrustação}}$  de 10:1, se obtendo nos experimentos realizados uma razão média da

ordem de 50:1. Estes resultados tornam possível o uso da resistividade como um parâmetro viável para monitorar o aparecimento e o crescimento da incrustação.

Através da análise do sinal elétrico do sensor, percebe-se que quando um processo de incrustação se desenvolve no local do sensor, o sinal passa de uma condição de oscilação aleatória como mostra a Figura 36, para uma situação de queda continuada de resistividade e maior estabilidade quanto à oscilação. Em resumo, pode-se dizer que embora não seja possível evitar o início da incrustação no local, é possível com o sinal do sensor, administrar para que ela não evolua tão rapidamente, usando a informação adquirida para controlar as condições operacionais.

Com relação aos experimentos executados, pode-se associar o comportamento elétrico obtido durante as reações de craqueamento, a três etapas distintas:

- Etapa inicial de craqueamento com aumento da aromaticidade e diminuição da resistividade;
- Etapa intermediária, com separação de fase e formação de núcleos aromáticos de massa molecular crescente e aumento da resistividade elétrica;
- Etapa final, de precipitação e acomodação do coque, com diminuição da resistividade elétrica.

Na etapa inicial é provável que o craqueamento produza a quebra molecular de ambas as classes maltenos e asfaltenos como propõe Wiehe (1993) gerando produtos de menor massa molecular. O aumento de aromaticidade ocorre devido à diminuição da fração malteno, que deixa o sistema reacional por volatilização, concentrando a fração aromática, mais condutora. O modelo elétrico nesta fase pode ser associado a um resistor homogêneo de resistência variável com o prosseguimento da reação.

Na etapa intermediária, começa a separação de fase com a formação de núcleos exclusivamente aromáticos, inicialmente de baixa massa molecular, mas que crescem com o prosseguimento da reação até atingir valores tais que o produto passa da fase líquida para a fase sólida. O modelo elétrico provável para esta etapa pode ser conformado através de associação de pelo menos dois resistores em série, pois os núcleos mais condutores ficam dispersos e desconectados entre si num

meio líquido de alta resistividade, e que cresce à medida que os componentes aromáticos migram para a outra fase. O valor da resistência aparente cresce, pois numa associação em série é o valor da resistência equivalente é sempre maior que o maior valor componente da série. Dentro desta etapa, quando os núcleos aromáticos começam a passar para a fase sólida tem início também a fase plástica onde se observa o crescimento da resistividade como relata Zubkova et al (2006) e pode ser visto na Figura 4. Nesta etapa, a consistência plástica do material aprisiona o material volátil fazendo-o crescer, resultando na instabilidade do sinal. Esta propriedade pode ser a causa que tende a deixar as camadas mais jovens de incrustação bastante porosas enquanto as mais velhas e maturadas se apresentam duras e consistentes.

Na terceira etapa, o material, por ser sólido, e já devidamente separado da fase líquida dos maltenos, começa a se depositar uns sobre os outros formando uma camada sólida, inicialmente com os grânulos desconectados entre si e permeados de óleo isolante. Nesta etapa, a resistência elétrica volta a diminuir e o modelo elétrico agora passa para uma associação de dois resistores em paralelo, pois os grânulos começam a conectar-se entre si. Um resistor é formado pelo líquido isolante e outro pelo bloco de coque, ambos fechando o circuito entre os dois polos do sensor.

Cabe ainda uma provável quarta e última etapa. Com o prosseguimento das reações, a fração de óleo de permeio vai escasseando ou sendo arrastada pela corrente fluida. Os grânulos de coque começam um processo de cimentação entre si, gerando uma estrutura cristalina que endurece e a resistividade diminui progressivamente. Quando isso acontece, o resistor formado pela incrustação fica aderido ao sensor e sobre esta capa de incrustação passa a existir o óleo passante. Nesta conformação, o bloco de incrustação, por se apresentar bastante compacto e conectado, tem uma resistividade muitas vezes menor que a resistividade do óleo. Uma resistência elétrica baixa o suficiente para que o sinal resultante possa ser usado na monitoração, como foi proposta inicialmente neste trabalho.

Os valores absolutos das leituras de resistências elétricas obtidas nos sensores, não são tão importantes, porque o que realmente importa é o acompanhamento desses valores desde o início e a variação ao longo do tempo, que é relacionada à velocidade da incrustação. Esse detalhe permite a escolha de



muitas geometrias diferentes para uma mesma aplicação proposta, pois dispensa calibração.

Com relação às geometrias, sugerem-se a aplicação de três tipos básicos, todos de construção relativamente fácil e robusta. O tipo mais simples é o semelhante ao tipo usado nos ensaios deste trabalho, do tipo caneta, consistindo de um tubo de material isolante (vidro ou porcelana) contendo as duas extremidades condutoras, conectadas aos dois bornes externos de ligação.

Outro modelo plausível consiste em permutar o elemento sensor tipo caneta por outro plano, para coincidir a formação do elemento resistivo com a superfície da parede da tubulação. Entretanto, para tubulações o melhor modelo seria formado por dois anéis de metal condutor (inertes à oxidação) dispostos sobre uma base de porcelana fundida internamente a uma tubulação de diâmetro igual à tubulação alvo. Esta forma constitui um sensor do tipo radial, capaz de medir a incrustação parcial que pode ocorrer aleatoriamente ao longo do perímetro das tubulações, verificada na prática industrial, como mostra a incrustação apresentada na Figura 1.

A construção deste último tipo implica numa extensa variedade de modelos, pois devem suprir diâmetros e espessura de paredes diversas, com diversas formas de conexão entre as partes (flange, rosca e solda).

A elevada resistência apresentada pelos óleos e pela incrustação em si, também consiste numa vantagem operacional, pois tornam inexpressivos os problemas de mau contato elétrico entre o sensor e o equipamento de amplificação do sinal, devido à oxidação dos condutores e terminais dos sensores que poderão variar numa ordem de alguns  $k\Omega$ .

Em análises laboratoriais, o sensor pode substituir os métodos químicos na determinação da temperatura de início do craqueamento térmico, do período de indução das reações de craqueamento térmico, das constantes de cinética e da energia de ativação, simplificando o trabalho necessário e reduzindo as possibilidades de erro e incertezas muito comuns em rotinas laboratoriais laboriosas. O sensor também pode ser empregado em futuras pesquisas para estabelecer o efeito da dinâmica dos fluídos sobre a incrustação, auxiliando no estabelecimento de melhores modelos matemáticos para este fim.

## 5.1 Considerações finais e recomendações para trabalhos futuros

Embora os equipamentos utilizados neste trabalho não apresentassem nenhum tipo de sofisticação tecnológica foi possível a obtenção de resultados significativos sobre o processo de incrustação por coque. Porém, não foi possível fazer verificações a respeito da influência da dinâmica dos fluidos na formação da incrustação. Novos experimentos deverão ser realizados em equipamentos que permitam um maior nível de controle dos fenômenos ocorridos durante a degradação térmica das frações pesadas do petróleo e a devida caracterização dos produtos “in situ”.

Os novos testes poderão levantar melhor a cinética do processo da incrustação. Aparentemente, os resultados aqui obtidos indicam que a variação da energia de ativação tende a zero com o aumento da temperatura, quando então o período de indução seria teoricamente nulo, o que aconteceria numa temperatura em torno de 450°C como verificado por Savage et al. (1988). Entretanto, a pequena quantidade de testes realizados neste trabalho não são suficientes para garantir tal afirmação. Fica aqui então uma recomendação para trabalhos futuros.

- Levantar novos dados de cinética para verificar a variação do período de indução com o aumento da temperatura, para confirmar realmente se o período de indução tende a zero com o aumento da temperatura conforme afirmado por Savage et al. (1988);
- Estabelecer e caracterizar quimicamente a composição de fases que ocorre quando tem início a separação do material em duas fases líquidas. Isto significa estabelecer modelos para a migração dos componentes aromáticos de uma fase a outra. Esta parte do trabalho envolve um exaustivo trabalho de análises químicas e modelagem matemática;
- Empregar o sensor com presença de escoamento de fluidos para verificar o desenvolvimento de incrustação e comparar o sinal com os modelos de incrustação atuais. Este trabalho é mais difícil de ser realizado, pois envolve uma condição de fluidos em movimento em equipamento operado em altas temperaturas, onde se sabe, existem muitas restrições técnicas com relação à vedação de válvulas e bombas. Este trabalho pode ser melhor avaliado se for executado diretamente na indústria como um trabalho de campo.

- Empregar métodos de caracterização de matérias-primas e produtos de reação com vistas a corroborar os resultados experimentais. Entre eles, a análise térmica, a microscopia eletrônica de varredura, a difração de raios-X e a fluorescência.
- Desenvolver novos ensaios com outras frações de petróleo para estimar a confiabilidade e a reprodutibilidade do método.

## 6 Referências

- ASTM D189-87, *Standard test method for Conradson carbon residue of petroleum products*, *Annual Book of ASTM Standards: Section 5, Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels*; ASTM: Philadelphia, PA; Section 05.01, pp 137-143, 1987;
- ATKINS, A.T., *What to do about high coking rates?*, *Petrochemical Engineering*, Vol. 34, 20-25, 1962;
- BANERJEE, D.K., LAIDLER, K.J., NANDI, B.N., PATMORE, D.J., *Kinetic studies of coke formation in hydrocarbon fractions of heavy crudes*, *Fuel*, Vol. 65, 480-484, 1986;
- BOMBARDELLI, C., *Proposta de modelo matemático para o processo de incrustação por coque em equipamentos de destilação*, 2005, 141 f., Dissertação de Mestrado, PPGEM/CEFET/PR, Curitiba, 2005a;
- BOMBARDELLI, C., FRANCO, A.T., NEGRÃO, C.O.R., *Dispositivo para sensoriamento eletrônico do grau de incrustação por coque*, Pedido de invenção BR n. MU-8501478-8, 12 jul 2005b;
- BOMBARDELLI, C., ASSIS, L.M., KALINOWSKI, H.J., *Coke fouling monitoring by resistivity*, IBP1713\_08 Rio Oil & Gas Expo and Conference 2008 Abstracts, RJ, p. 161, 2008;
- BOTT, T.R., *Fouling of heat exchangers*, 1<sup>st</sup> ed., New York: ELSEVIER, 1995;
- DEL BIANCO, A., PANARITI, N., ANELI, M., BELTRAME, P.L., CARNITI, P., *Thermal cracking of petroleum residues 1. Kinetics analysis of reactions*, *Fuel*, 72 (1), 75–80, 1993;
- GENTZIS T., RAHIMI, P., MALHOTRA, R., HIRSCHON, A.S., *The effect of carbon additives on the induction period of Athabasca bitumen*, *Fuel Processing Technology*, Vol. 69, 191-203, 2001;
- HARVEST ENERGY TECHNOLOGY, *Laser ultrasonic furnace tube coke monitor*, Quarterly Technical Progress Report, N° 1, Sun Valley, CA, Ago/1998;
- HARVEST ENERGY TECHNOLOGY, *Laser ultrasonic furnace tube coke monitor*, Quarterly Technical Progress Report, N° 2, Sun Valley, CA, Nov/1998;
- HARVEST ENERGY TECHNOLOGY, *Laser ultrasonic furnace tube coke monitor*, Quarterly Technical Progress Report, N° 3, Sun Valley, CA, Fev/1998;

- HARVEST ENERGY TECHNOLOGY, *Laser ultrasonic furnace tube coke monitor*, Quarterly Technical Progress Report, N° 4, Sun Valley, CA, Mai/1999;
- HARVEST ENERGY TECHNOLOGY, *Laser ultrasonic furnace tube coke monitor*, Quarterly Technical Progress Report, N° 5, Sun Valley, CA, Ago/1999;
- HARVEST ENERGY TECHNOLOGY, *Laser ultrasonic furnace tube coke monitor*, Quarterly Technical Progress Report, N° 7, Sun Valley, CA, Fev/2000;
- HERNÁNDEZ, J.G., *Propriedades estruturais e elétricas dos carvões minerais brasileiros*, 1980, 192 p., Tese de doutorado, Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp, Campinas/SP, 1980;
- HILL Jr., C.G., *An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design*, New York: John Wiley & Sons, 1977;
- IWASHITA, N., INAGAKI, M., HISHIYAMA, Y., *Relations between degree of graphitization and galvanometric properties of pyrolytic carbons and cokes*, Carbon, Vol. 35, N. 8, 1073-1077, 1997;
- JIANG, J., ZHANG, Y., *A revisit to block and recursive least squares for parameter estimation*, Computers and Electrical Engineering, Vol. 30 p. 403-416, 2004;
- LJUNG L, SODERSTROM T. *Theory and practice of recursive identification*. Cambridge, MA: MIT Press; 1983.
- LJUNG L., *System identification. Theory for the user*, 2a. ed., Upper Saddle River: Prentice Hall PTR, 1999;
- KAWANAKA, S., PARK, S.J., MANSOORI, G.A., *Organic deposition from reservoir fluids: a thermodynamic predictive technique*, Soc Pet Reservoir Eng. Journal, v. May, p. 185-192, 1991;
- KERN, D.O., SEATON, R.E., *A theoretical analysis of thermal surface fouling*, British Chemical Engineering, v. 4, No 5, p. 258-262, 1959;
- KONAK, A.R., *Prediction of fouling curves in heat transfer equipment*, Trans Inst. Chem. Engrs, v. 51, p. 377, 1973;
- KRISHNA, R., KUCHHAL, Y.K., SARNA, G.S., SINGH, I.D., *Visbreaking studies on Aghajari long residue*, Fuel 67 (3), 379-383, 1988;
- McCAIN JR., W.D., *The properties of petroleum fluids*, 2a ed., Tulsa: PennWellBooks, 1990;
- MANSOORI, G.A., *Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions*, Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 17, 101-111, 1997;
- MARZEC. A., CZAJKOWSKA, S., MOSZYNSKI, J., *Electrical resistivity of carbonized coals*, Energy & Fuels, Vol. 8, 1296-1303, 1994;

- MARZEC, A., *New structural concept for carbonized coals*, Energy & Fuels, Vol. 11, 837-842, 1997;
- ORIGIN LAB CORPORATION, *OriginPro 8 SR0*, ver. 8.0724, 2007;
- RAHMANI, S., McCAFFREY, GRAY, M.R., *Kinetics of solvent interactions with asphaltenes during coke formation*, Energy and Fuels, Vol. 16, 148-154, 2002;
- RAHMANI, S., McCAFFREY, W., DETTMAN, H.D., GRAY, M.R., *Coking kinetics of asphaltenes as a function of chemical structure*, Energy and Fuels, Vol. 17, 1048-1056, 2003;
- SAVAGE, S.G., KLEIN, M.T., *Asphaltene reaction pathways: Thermolysis*, Industrial Engineering Chemical Process Design and Development, Vol. 24, 1169-1174, 1985;
- SAVAGE, S.G., KLEIN, M.T., *Asphaltene reaction pathways: Effect of reaction environment*, Energy and Fuel, Vol. 2, 619-628, 1988;
- SCHABRON, J.F., PAULI, A.T., ROVANI JR., J.F., *Non-pyrolytic heat induced deposition from heavy oils*, Fuel, Vol. 80, 919-928, 2001b;
- SCHABRON, J.F., PAULI, A.T., ROVANI JR., J.F., FRANCIS, P. M., *Predicting coke formation tendencies*, Fuel, Vol. 80, 1435-1446, 2001c;
- SCHABRON, J.F., PAULI, A.T., ROVANI JR., J.F., *Residua coke formation predictability maps*, Fuel, Vol. 81, 2227-2240, 2002;
- SPEIGHT, J.G., LONG, R.B., TROWBRIDGE, T.D., *Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks*, Fuels, Vol. 63, 616-620, 1984;
- SPEIGHT J.G., *Fuel science and technology handbook*, 2a ed., New York: Marcel Dekker Inc., 1991;
- STATSOFT INC, *Statistica Advanced*, ver. 8.0, 2009;
- THE MATHWORKS INC., *Matlab Software: The Language of Technical Computing*, ver. 6.5, 2002;
- TOWFIGHI, J., SADRAMELI, M., NIAEI, A., *Coke formation mechanisms and coke inhibiting methods in pyrolysis furnaces*, J. Chem. Eng. of Japan, Vol. 35, 923-937, 2002;
- WATKINSON, A.P., WILSON, D.I., *Chemical reaction fouling: a review*. Exp. Thermal and Fluid Science, Vol. 14, 361-374, 1997;
- WIEHE, I.A., *Process engineering and design: a solvent-resid phase diagram for tracking residue conversion*, Industrial Engineering Chemical Resources, Vol. 31, 530-536, 1992;

- WIEHE, I.A., *Kinetics, catalysis and reaction engineering: a phase-separation kinetic model for coke formation*, Industrial Engineering Chemical Resources, Vol. 32, 2447-2454, 1993;
- XIAO, J., WANG, L., CHEN, Q., WANG, D., *Modeling for product distribution in thermal conversion of heavy oil*. Petroleum Science and Technology, 20 (5/6), 605–612, 2002;
- ZHANG, W., WATKINSON, P., *Carbonaceous material deposition from heavy hydrocarbon vapors*. Experimental investigation, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 44, 4084-4091, 2005;
- ZUBKOVA, V., PREZHDO, V., *Change in electric and dielectric properties of some Australian coals during the process of pyrolysis*, J. Anal. Appl. Pyrolysis, Vol. 75, 140-149, 2006;

## 7 Glossário

<i>Carbonização</i>	Transformação química de um composto orgânico em carbono por aquecimento.
<i>Catalisador</i>	Substância que por sua presença, modifica a velocidade de uma reação química, sem se alterar durante o processo.
<i>Catálise</i>	Modificação da velocidade de uma reação química pela presença e atuação de uma substância que não se altera no processo.
<i>Cinética química</i>	É a área da química que estuda a velocidade das reações químicas e os fatores que nela influem: temperatura, pressão, luz, natureza dos reagentes, catalisador, concentração dos reagentes.
<i>Condensação</i>	É a aglomeração ou concentração de partículas.
<i>Coque</i>	Produto sólido, negro e brilhante, obtido por craqueamento de resíduos pesados. É essencialmente constituído por carbono (90 a 95%), e que queima sem deixar cinzas. Bom combustível para metalurgia e indústria de cerâmica (coque desejado). Neste trabalho, o coque é definido também como um produto sólido, negro, duro e insolúvel em tolueno.
<i>Craqueamento</i>	Transformação por ruptura ( <i>cracking</i> , quebra) de moléculas grandes em moléculas menores. Utilizado para transformar óleos pesados, de pequeno valor, em derivados de petróleo mais leves, como gás de cozinha e nafta, produtos de maior valor.
<i>Craqueamento catalítico</i>	Craqueamento realizado com a presença de catalisadores.
<i>Decomposição</i>	Uma reação química na qual um composto se separa em compostos mais simples ou em elementos.
<i>Decomposição térmica</i>	É definida como a quebra de um composto em vários outros de menor massa molecular. A reação de decomposição térmica é induzida por temperaturas acima de 340°C, no caso de hidrocarbonetos. A decomposição térmica também recebe o nome de craqueamento ou pirólise.
<i>Destilação</i>	Separação de misturas em várias frações por vaporização, seguida de condensação.



<i>Destilação fracionada</i>	Procedimento de separação dos componentes líquidos de uma solução que possuem diferentes pontos de ebulição.
<i>Destilação a vácuo</i>	Destilação que se realiza em uma coluna de fracionamento a uma pressão inferior à pressão atmosférica. A redução da pressão reduz a temperatura de ebulição das substâncias e com isso reduz a tendência de craqueamento.
<i>Energia de ativação</i>	Quantidade de energia mínima necessária para se ter o início de uma reação química.
<i>Fracionamento</i>	Separação das partes que compõem uma mistura ou separação dos derivados que compõem o petróleo.
<i>Gasóleo</i>	Derivado de petróleo, mais pesado do que a nafta e mais leve que o óleo combustível, obtido no processo de destilação. Utilizado como matéria-prima de processos secundários (craqueamento) para obtenção de GLP e gasolina. Dentro de certos limites, pode ser utilizado como óleo diesel ou como diluente para óleos combustíveis.
<i>Gasóleo leve</i>	Fração ligeiramente mais pesada que o óleo diesel e pode em certas ocasiões ser a ele misturado, desde que o ponto de ebulição do gasóleo leve seja muito elevado.
<i>Gasóleo pesado</i>	Possui faixa de destilação semelhante a do óleo combustível de baixa viscosidade.
<i>Gasóleo residual</i>	Semelhante ao gasóleo pesado, porém é extraído numa bandeja separada anterior a esse. A função da existência desta bandeja é de coletar as gotas líquidas que são arrastadas pela vaporização na alimentação da carga e que contêm alta concentração de asfaltenos e metais pesados como níquel e paládio que poderiam deteriorar a qualidade do gasóleo pesado. Por ser contaminada esta fração é descartada e misturada ao produto de fundo da coluna que é enviada para a unidade de desasfaltação.
<i>Hidrocarboneto</i>	Composto químico orgânico formado por átomos de carbono e hidrogênio, que compõem a base de todos os derivados de petróleo. Podem se apresentar na forma sólida, líquida ou gasosa.

<i>Parafina</i>	Denominação dada aos alcanos (hidrocarbonetos de cadeia aberta). São compostos que apresentam pouca reatividade química. As parafinas gasosas e líquidas são encontradas, por exemplo, na gasolina, querosene e gás combustível e são usadas como combustíveis, enquanto as parafinas sólidas (parafina comum) são usadas na fabricação de velas, ceras para assoalho, flores artificiais, etc.
<i>Petróleo aromático</i>	Petróleo com elevada composição de hidrocarbonetos aromáticos. Os compostos aromáticos são quimicamente conhecidos como derivados do benzeno.
<i>Petróleo bruto</i>	Petróleo no estado em que se apresenta na natureza, sem ter sofrido processamento.
<i>Petróleo naftênico</i>	Petróleo com elevada composição de hidrocarbonetos naftênicos. Compostos naftênicos são as parafinas que apresentam cadeias cíclicas ou fechadas.
<i>Petróleo parafínico</i>	Petróleo com elevada composição de hidrocarbonetos parafínicos, quimicamente conhecidos por alcanos.
<i>Pirólise</i>	O mesmo que decomposição térmica
<i>Polimerização</i>	Os polímeros são compostos químicos de elevada massa molecular, resultantes de reações químicas de polimerização. Reação de polimerização é a reunião de moléculas iguais, com formação de moléculas maiores, como exemplo: etileno se transformando em polietileno.
<i>Ponto de ebulição, PIE, PFE</i>	Temperatura na qual a pressão de vapor de um líquido fica igual à pressão externa. PIE: ponto inicial de ebulição, PFE: ponto final de ebulição.
<i>Precipitação</i>	É a formação de um precipitado, um sólido não solúvel na solução, que se separa da fase líquida.
<i>Reações de ciclização</i>	Consiste no fechamento de um hidrocarboneto insaturado, contendo uma dupla ligação num dos extremos da cadeia, a qual se desfaz com o fechamento da cadeia, gerando um composto cíclico saturado (nafta), também mais estável que seu homólogo insaturado em termos energéticos.
<i>Reações de desalquilação</i>	Consiste na retirada das cadeias lineares laterais ligadas a núcleos aromáticos. Quanto maior a cadeia lateral mais fácil será a reação de desalquilação.

<i>Reações de divisão beta</i>	É a reação de craqueamento propriamente dita. Ocorre sempre nas ligações C-C simples existente nas parafinas saturadas. Cada divisão gera dois radicais livres, capazes de seqüestrar átomos de hidrogênio de outras substâncias através da transferência de hidrogênio ou condensação. Esses radicais livres quando não compensados dão lugar a olefinas correspondentes.
<i>Reações de isomerização</i>	Consiste no deslocamento de um radical (grupo H <sup>+</sup> ou CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) para outro átomo de carbono da molécula, de modo a encontrar uma conformação energética mais estável. Este rearranjo estrutural sempre tende para uma maior formação de hidrocarbonetos de cadeia ramificada os quais têm uma menor energia interna que os homólogos lineares e, portanto, mais estáveis.
<i>Reações de transferência de hidrogênio</i>	A transferência de hidrogênio ocorre nas naftas, as quais têm seus átomos de hidrogênio retirados, convertendo-se progressivamente em hidrocarbonetos aromáticos.
<i>Reagente</i>	Substância que é consumida em uma reação química.
<i>Refino</i>	Conjunto de processos destinados a transformar o petróleo bruto em produtos adaptados às necessidades dos consumidores
<i>Resíduo</i>	Fração mais pesada que sobra após a retirada das frações leves do petróleo.
<i>Resina</i>	Polímero sintético ou que ocorre naturalmente. As resinas sintéticas são usadas na produção de plásticos. As resinas naturais são produtos químicos ácidos segregados por muitas árvores (especialmente coníferas).
<i>Solubilidade</i>	Indica a propriedade que uma substância possui de se dissolver em outra. Quantitativamente a solubilidade de uma substância é definida em função do seu coeficiente de solubilidade ou ponto de saturação.
<i>Visbreakers</i>	Processo de craqueamento térmico, usado para diminuir a viscosidade de óleos pesados.

## 8 Apêndice

### 8.1 Tabelas de dados dos ensaios de craqueamento controlado.

Tabela 2 – Experimentos com GOR em maio / 2007.

Experimentos	Temperatura, °C	1/T	Constante de cinética, k	Coefficiente linear	ln(k)	Quant. Dados, N	R-ajuste
*1	350	0,001605	8,42E-04	17,02	-	841	0,7727
*2	365	0,001567	-2,41E-04	16,99	-8,3320	1361	0,3820
3	375	0,001543	-5,22E-04	16,65	-7,5573	1541	0,8246
4	380	0,001531	-0,00126	16,81	-6,6766	1520	0,9707
5	390	0,001508	-0,00243	16,74	-6,0199	1441	0,9871
6	400	0,001486	-0,00368	16,66	-5,6048	1520	0,9952
7	410	0,001464	-0,00558	16,61	-5,1886	1535	0,9971
8	420	0,001443	-0,00741	16,63	-4,9049	1551	0,9936
9	435	0,001412	-0,01918	16,86	-3,9539	541	0,9940

Tabela 3 – Experimentos com GOR em novembro / 2007.

Experimentos	Temperatura, °C	1/T	Constante de cinética, k	Coefficiente linear	ln(k)	Quant. Dados, N	R-ajuste
*1	350	0,001605	-0,00037	16,81	-7,9041	1805	0,4470
*2	350	0,001605	-0,00036	16,88	-7,9378	1734	0,4702
3	360	0,001579	-0,00118	16,73	-6,7456	1491	0,8345
4	370	0,001555	-0,00319	16,65	-5,7468	1471	0,9646
5	380	0,001531	-0,00586	16,43	-5,1391	1200	0,9772
6	390	0,001508	-0,01040	16,39	-4,5663	840	0,9690
7	395	0,001497	-0,01406	16,46	-4,2644	720	0,9757
8	400	0,001486	-0,01800	16,21	-4,0174	360	0,9513
9	420	0,001443	-0,03333	16,47	-3,4012	240	0,9626

Tabela 4 – Experimentos com GOR em janeiro / 2009.

Experimentos	Temperatura, °C	1/T	Constante de cinética, k	Coefficiente linear	ln(k)	Quant. Dados, N	R-ajuste
*1	340	0,001631	0,00125	16,66	-	765	0,4731
*2	340	0,001631	-0,00094	16,70	-6,9669	813	0,3183
3	360	0,001579	-0,00724	16,75	-4,9281	693	0,9662
4	360	0,001579	-0,00793	16,75	-4,8371	677	0,9487
5	370	0,001555	-0,01114	16,73	-4,4972	783	0,9753
6	380	0,001531	-0,01946	16,68	-3,9394	401	0,9841
7	380	0,001531	-0,02063	16,74	-3,8810	441	0,9576
8	390	0,001508	-0,04525	17,06	-3,0956	201	0,9684
9	400	0,001486	-0,05281	17,25	-2,9411	201	0,9820
10	400	0,001486	-0,05420	17,22	-2,9151	201	0,9776
11	400	0,001486	-0,05149	17,18	-2,9664	201	0,9790
12	410	0,001464	-0,11461	18,80	-2,1662	101	0,9596
13	420	0,001443	-0,23673	21,68	-1,4408	61	0,9918
14	420	0,001443	-0,15040	19,67	-1,8945	101	0,9879
15	420	0,001443	-0,14299	19,23	-1,9450	99	0,9552
16	420	0,001443	-0,21490	20,97	-1,5376	51	0,9617
17	420	0,001443	-0,16565	19,84	-1,7979	101	0,9737

Tabela 5 – Experimentos com RV em janeiro / 2009.

Experimentos	Temperatura, °C	1/T	Constante de cinética, k	Coefficiente linear	ln(k)	Quant. Dados, N	R-ajuste
*1	340	0,001631	-9,58E-04	16,61	-6,95096	842	0,3900
*2	350	0,001605	-0,00193	16,54	-6,25024	722	0,6205
3	360	0,001579	-0,00675	16,44	-4,99821	723	0,9301
4	360	0,001579	-0,00701	16,52	-4,96042	858	0,9522
5	380	0,001531	-0,01731	16,47	-4,05647	441	0,9770
6	400	0,001486	-0,03637	16,75	-3,31401	241	0,9467
7	420	0,001443	-0,2002	20,90	-1,60844	21	0,9823
8	420	0,001443	-0,13124	19,47	-2,03073	61	0,9596

## 8.2 Programa MATLAB, para simular a etapa 2: cinética das reações versus resistência elétrica.

% simulação da decomposição térmica segundo Wiehe, (1993)

```

TI = zeros(180,1);           % teor de coque
A = zeros(180,1);           % teor de asfaltenos iniciais
H = zeros(180,1);           % teor de maltenos iniciais
V = zeros(180,1);           % teor de voláteis
At = zeros(180,1);          % total de asfaltenos na mistura
Hc = zeros(180,1);          %
Hc2 = zeros(180,1);         % quantidade H* liberada na formação do coque
Aexc = zeros(180,1);        % asfaltenos excedentes
v = zeros(180,1);
R = zeros(180,1);

```

% constantes sugeridas pelo autor

```

a = 0.221;
m = 0.825;
n = 0.02;
y = 0.3;
kH = 0.013;
kA = 0.026;
SL = 0.49;

```

% Assumido em função da composição do GOR

```

Hi = 0.82;
Ai = 0.18;

```

% Resistências elementares

```

RHA = 20                       % Resistência inicial do GOR
RA = RHA/6                       % Resistência assumida para os asfaltenos
RH = 1/(Hi/RHA-Ai/RA )           % cálculo de retorno, para os maltenos
RHc = 800000;                   % Resistência dos maltenos residuais
RTI = RHA/12                     % Resistência para o coque

```

```

for i = 1 : 180;

```

% reações de decomposição térmica para asfaltenos e maltenos

```

% A --> aAc + (1-a)V           % reação 1
% H --> mAc + nHc + (1-m-n)V   % reação 2

```

```

A(i) = Ai * exp(-kA*i');           % eq. A-1
H(i) = Hi * exp(-kH*i');           % eq. A-2

```

% PRODUTOS

```

% quantidade de voláteis (eq. A-3) produzidas pelas reações das
% eq. A-1 e eq. A-2

```

%  $V(i) = (1-a) \cdot H_i \cdot (1 - \exp(-kH \cdot i)) + (1-m-n) \cdot A_i \cdot (1 - \exp(-kA \cdot i))$ ; % eq. A-3  
 % substituída pela eq. alternativa

**$V(i) = (1-a) \cdot (H_i - H(i)) + (1-m-n) \cdot (A_i - A(i))$ ;**  
 % óleos

**$H_c(i) = n \cdot (A_i - A(i))$ ;**

% asfaltenos totais (eq. A-4) = asfaltenos inicial não reagido + produzidos pelas  
 % reações 1 e 2 ( $aA_c + mA_c$ )

**$A_t(i) = A(i) + a \cdot (H_i - H(i)) + m \cdot (A_i - A(i))$ ;**

% asfaltenos excedente (eq. combinada) - é a quantidade de asfaltenos  
 % que excede ao valor SL na quantidade de maltenos existente no meio  
 % reacional. Desconsidera a fração  $H_{c2}$  para evitar iterações no  
 % cálculo. Esse artifício é possível porque  $H_{c2}$  é um valor muito  
 % pequeno;

**$A_{exc}(i) = A_t(i) - SL \cdot (H(i) + H_c(i))$ ;**      % +  $H_{c2}(i)$ ; % desconsiderado

**if  $A_{exc}(i) < 0$  ;**  
      **$A_{exc}(i) = 0$  ;**  
**end**

% a quantidade de asfaltenos que excede o ponto de solubilidade é  
 % convertido em coque

**$TI(i) = (1-y) \cdot A_{exc}(i)$ ;**

% óleo liberado na conversão dos asfaltenos em coque...

**$H_{c2}(i+1) = y \cdot A_{exc}(i)$ ;**

**$A_t(i) = A_t(i) - A_{exc}(i)$ ;**

% balanço final: Maltenos + voláteis + asfaltenos totais + coque + óleos

**$v(i) = H(i) + V(i) + H_c(i) + A_t(i) + TI(i) - 0.5 + H_{c2}(i+1)$  ;**

**$R(i) = 1 / ( H(i)/RH + (H_c(i)+H_{c2}(i+1))/RH_c + A_t(i)/RA + TI(i)/RTI )$ ;**

**end**

% normalização da resistência elétrica. O valor 0,2 é introduzido para  
 % fazer a curva da resistência elétrica coincidir com a curva de  
 % concentração dos maltenos iniciais

**$Re = R(1)$ ;**

```
for i=1:1:180;  
    R(i) = R(i)/Re - 0.2;  
end
```

```
% construção dos gráficos
```

```
i=1:1:180;  
plot(i,H,'k', i,At,'k', i,Tl,'k', i,V,'k', i,v,'y', i,R,'r' );  
axis([ 0 180 0 2 ]);  
xlabel('Tempo de reação, i(min) '); ylabel('%') ;  
title('');
```



### 8.3 Programa MATLAB para simular a detecção de incrustação de coque em tubulação aquecida.

```
% SIMULA PROCESSO DE INCRUSTAÇÃO EM TUBULAÇÃO
% Geração do sinal aleatório referente à resistividade do óleo com
% média em torno de 10M $\Omega$ m;
% Geração da incrustação crescente até 10mm. Resistividade constante
% ao longo do período. Crescimento da incrustação assintótico;
% Aplica ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados dinâmico %
```

```
% Numero de pontos a considerar
```

```
N = 2000;
```

```
% Construção do sinal aleatório (aromaticidade do óleo variável)
```

```
Ro = zeros(N,1);
```

```
for i = 1:1: N;
```

```
Ro = 10000000*rand(N,1)+10000000;    % media 15M $\Omega$ m
```

```
end
```

```
% Construção da espessura da incrustação
```

```
x = zeros(N,1);    % matriz espessura para N leituras.
```

```
x0 = 10;    % espessura assintótica (valor adotado).
```

```
for i = 1:1: N;
```

```
x(i) = x0*(1-exp(-i/N));
```

```
end
```

```
% Resistência equivalente obtida na leitura do sensor.
```

```
% Como se fosse uma associação em paralelo de dois resistores
```

```
% individuais: o óleo e a incrustação
```

```
% resistência da incrustação =>  $R_i = k \cdot x$ 
```

```
%  $k =$  resistividade x comprimento / largura da base (valor constante)
```

```
% considerar  $k = 1/10$  da resistência observada no óleo
```

```
R = zeros(N,1);
```

```
k = 20000000;    %  $k =$  resistividade*comprimento(l)/largura(d)
```

```

for i = 1:1: N;

% leitura: composição em paralelo

R(i) = 1/ ((x(i)/k)+1/(Ro(i)));

end

% aplicação do método dos mínimos quadrados dinâmico para o sinal
% anterior

Y = [R(1) R(1)];    % matriz Somatória y e Somatória i*y

A = [1, 1; 1 1];

a = zeros (N,1);

b = zeros (N,1);

% calculo recursivo. Os comandos sem ";" imprimem o resultado na janela
% de comandos.

for k = 2:1: N;

% s = k                % s e usado para visualizar o passo

A = [ k      A(1,2)+k
      A(1,2)+k A(2,2)+k*k ]'

Y = [ Y(1,1)+R(k) Y(1,2)+k*R(k)]    % Matriz Y (1x2)

Ainv = inv(A)    % calculo da matriz inversa

% Calculo dos coeficientes a,b

X = Ainv*Y'

% inclinação da tendência

b(k,:)= X(1,1);    % coeficiente linear (100)
a(k,:)= -X(2,1);    % coeficiente angular (20)

% O sinal é invertido para deixar o gráfico da primeira derivada no
% primeiro quadrante

end

%-----

```

```
% construção dos gráficos: resistência do óleo e resistência  
% equivalente
```

```
i = 1:1:N;
```

```
plot( i, Ro,'g', i, R,'r', i, a, 'b');  
axis([ 0 N 0 30000000 ]);
```

```
plot( i, a, 'b');  
axis([ 0 N 0 100000 ]);
```

```
xlabel('Tempo (dias) '); ylabel('Ohm') ;  
title('');
```

```
%-----
```

## 9 Anexos

### 9.1 Programa em BASIC usado na transferência das leituras do multímetro através de uma porta serial RS-232.

Programa básico apresentado no manual do equipamento (Dual Display Multimeter, Fluke 45) modificado para fornecer uma leitura a cada 5 segundos.

```

100 CLS : KEY OFF
110 result$ = " " ' define data input
120 prompt$ = " " '
130 cmd$ = " "
140 in$ = " " ' define input string
150 esc$ = CHR$(27)
160 count = 0
200 ' open communications port 9600, no parity, 8 bits data, ignore clear
201 ' to send, data set ready, carry detect.
210 OPEN "COM1:9600,n,8,,cs,ds,cd" FOR RANDOM AS #1
220 IF errorcode <> 0 THEN PRINT "error - could not open com1:": END
230 OPEN "testdata.prn" FOR OUTPUT AS #2
240 PRINT #2, DATE$
    cmd$ = "ohms; format 1"
250 GOSUB 1000
300 LOCATE 1, 1: PRINT " program to record resistance data"
310 LOCATE 12, 15: PRINT "";
320 LOCATE 25, 10: PRINT " press any key to record, press esc key to exit";
330 ant$ = TIME$
    num = 0
    WHILE in$ <> esc$
        Tempo$ = TIME$
        IF Tempo$ <> ant$ THEN
380     LOCATE 12, 1: PRINT DATE$, Tempo$, result$;
391     ant$ = Tempo$
        in$ = INKEY$
400     num = num + 1
        IF in$ = " " OR in$ = esc$ THEN GOTO 450
410     IF num >= 5 THEN
            PRINT #1, "meas?"
            echo$ = INPUT$(LEN("meas?") + 2, #1)
            LINE INPUT #1, result$
            prompt$ = INPUT$(5, #1)
            PRINT #2, count, Tempo$, result$
420             count = count + 1
430             LOCATE 13, 32: PRINT count; "reading recorded";
440             num = 0
        END IF
    ' END IF

```

```
445 END IF
450 WEND
460 LOCATE 14, 1: PRINT "test complete- data stored in testdata.prn";
470 CLOSE 1, 2
480 KEY ON
490 END
```

```
1000 PRINT #1, cmd$
1010 echo$ = INPUT$(LEN(cmd$) + 2, #1)
1020 prompt$ = INPUT$(4, #1)
1030 IF INSTR(1, prompt$, "=>") <> 0 THEN RETURN
1040 IF INSTR(1, prompt$, "?>") <> 0 THEN PRINT "command syntax!!"
1050 IF INSTR(1, prompt$, "!>") <> 0 THEN PRINT "command failure!!"
1060 PRINT "program execution halted"
1070 END
```

## 9.2 Análise físico-química do gasóleo residual

Os dados das Tabelas 6 e 7 foram obtidos de um laudo de análise realizada em gasóleo residual, durante o período de aceitação da unidade da Refinaria Getúlio Vargas da UN-REPAR/PETROBRAS. É designado internamente pela sigla GOR. Atualmente não existe mais o amostrador que permita coletar amostras junto à bomba B-2120, por isso não se usou uma análise atual. Na época o petróleo processado pela unidade consistia basicamente de petróleo árabe leve, para o qual a refinaria foi projetada. Atualmente o petróleo processado é de origem nacional, muito mais pesado que os petróleos árabes.

Tabela 6 – Análise de composição química do gasóleo residual

Produto	Descrição	Ensaio	Resultado	Unidade
GOR	GORS-9371-18/09-17:00-B2120	Densidade 20/4 GC	<b>0,9960</b>	
GOR	GORS-9371-18/09-17:00-B2120	Asfaltenos	<b>3,60</b>	%massa
GOR	GORS-9371-18/09-17:00-B2120	Resid. Carb. Ramsbot	<b>10,70</b>	%massa
GOR	GORS-9371-18/09-17:00-B2120	RCC p/Conversão	<b>12,34</b>	%massa
GOR	GORS-9371-18/09-17:00-B2120	Sódio total	<b>15,00</b>	mg/l
GOR	GORS-9371-18/09-17:00-B2120	Níquel total	<b>35,90</b>	mg/l
GOR	GORS-9371-18/09-17:00-B2120	Vanádio total	<b>43,00</b>	mg/l
GOR	GORS-9371-18/09-17:00-B2120	Cinzas	<b>0,017</b>	%massa

Tabela 7 – Curva de destilação ASTM 1160

Etapa	Temperatura [°C]
PIE	<b>331,6</b>
5%	<b>518,9</b>
10%	<b>539,2</b>
20%	<b>561,0</b>
PFE	<b>569,3</b>

Observações: PIE: Ponto inicial da destilação; PFE: Ponto final da destilação. A partir dos 20% destilados, o óleo remanescente no destilador começa a se degradar em coque.

## Biografia

Clovis Bombardelli, nascido em 10 de dezembro de 1954, na cidade de Toledo, estado do Paraná. Formou-se em Engenharia Química pela UFPr, Universidade Federal do Paraná em 16 de agosto de 1980. Exerceu a profissão de engenheiro químico atuando nas áreas de alimentos e tratamento de efluentes industriais. Como docente atuou nas áreas de química analítica aplicada e cálculo numérico, junto à Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Em 10 de março de 2003 ingressou no Programa de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica e de Matérias no Centro Federal de Engenharia Tecnológica do Paraná CEFET/PR na cidade de Curitiba, onde desenvolveu estudos sobre a incrustação por coque dos processos de destilação a vácuo das frações pesadas do petróleo e suas relações com os modelos matemáticos para previsão de incrustação em tubulações. Este estudo foi aplicado de forma simulada ao distribuidor de gás residual de uma torre de destilação a vácuo da refinaria UN-REPAR, Unidade de Negócios Refinaria Presidente Getúlio Vargas – Pr. O trabalho de mestrado foi concluído em 22 de março de 2005. Publicou trabalhos sobre a incrustação por coque no 10<sup>th</sup> Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, ENCIT, 2004. Inicia as atividades para o doutorado em outubro de 2005, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, CPGEI, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus de Curitiba, com tema focado no desenvolvimento de sensor específico para monitorar eletronicamente a formação do coque no interior dos equipamentos de processos, sendo este o motivo desta Tese. Publicou trabalhos no Congresso Rio Oil & Gas Expo and Conference, 2008, e nos periódicos: FUEL e SENSORS JOURNAL (IEEE). Atualmente atua como professor da área de processos químicos da UTFPr / Campus de Toledo.